

# Konventionelle Puls-NMR an $^{129}\text{Xe}$ auf Einkristalloberflächen



## Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Peter B. Gerhard**

aus Würzburg

Marburg/Lahn, 2003

„Nicht die Dinge verwirren die Menschen,  
sondern die Ansichten über die Dinge.“

Epiktet, gr. Philosoph  
Aus: Encheiridion, zitiert nach [\[1\]](#)

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am  
29.01.2004.

Erstgutachter: Prof. Dr. Heinz J. Jänsch

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Ruth M. Gschwind

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2004

# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde mit konventioneller Puls-NMR die chemische Verschiebung von kernspinpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  auf verschiedenen Präparationen der (111)-Oberfläche eines Iridium-Einkristalls untersucht. Das Experiment war als Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit (*proof of principle*) von NMR an Adsorbaten auf Einkristalloberflächen angelegt.

Die magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) ist eine der erfolgreichsten physikalischen Methoden. Seit Anfang der 1980er Jahre wird Xenon für die Untersuchung von Oberflächen verwendet. Die geringe Empfindlichkeit der NMR schränkte bislang ihre Verwendung auf Proben mit großer Oberfläche (z. B. Partikel) ein. Durch die Verwendung von kernspinpolarisiertem Xenon konnten auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt werden.

Die Übertragung dieser Technik auf Einkristalloberflächen erlaubt eine detaillierte Kontrolle des untersuchten Systems. Damit verbunden ist eine um mehrere Größenordnungen kleinere Zahl von Adsorptionsplätzen. In den vergangenen Jahren wurden die Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung konventioneller Puls-NMR auf Einkristallen unter UHV-Bedingungen mit höchst polarisiertem Xenon geschaffen. In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, das NMR-Signal einer atomaren Lage  $^{129}\text{Xe}$  adsorbiert auf der Oberfläche eines Ir-Einkristalls zu detektieren.

Der Einfluss unterschiedlicher Präparationen des Substrats auf die chemische Verschiebung  $\sigma$  konnte nachgewiesen werden. Für  $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$  und  $\text{Xe}/\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$  liegen sie bei  $\sigma = 153$  ppm bzw.  $\sigma = 193$  ppm. Für  $\text{Xe}/\text{Ir}(111)$  wurde die chemische Verschiebung zu  $\sigma = 853$  ppm bestimmt. Dieser Wert liegt weit außerhalb dessen, was man für physisorbiertes Xenon erwartet. Auf CO wurde eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von  $-3,3$  ppm/K gemessen.

Das System weist im Vergleich zu Partikeln einen hohen Ordnungsgrad auf und macht es damit möglich die Anisotropie der chemischen Verschiebung gezielt zu untersuchen. Für  $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$  erhält man  $\sigma_{\text{iso}} = 165 \pm 1$  ppm und  $\Delta\sigma = 43 \pm 3$  ppm. Für Xenon auf der metallischen Oberfläche sind die gemessenen Werte  $\sigma_{\text{iso}} = 1032 \pm 11$  ppm und  $\Delta\sigma = 437 \pm 50$  ppm überraschend groß.

Die Analyse der winkel- und temperaturabhängigen Daten mit Hilfe eines Modells für die chemische Verschiebung erlaubt es Aussagen sowohl über die Wechselwirkung mit dem Substrat als auch über die Bedeckungsverhältnisse zu treffen. Das Ergebnis deutet auf das bekannte Inselwachstum von Xenon hin.

Mit Hilfe der NMR ist die Untersuchung der Adsorptions-Desorptions-Dynamik möglich, obwohl das System sich im Gleichgewicht befindet. Das überraschende Verhalten der Verweilzeit kann unter Annahme einer Hypothese durch ein einfaches Modell erklärt werden.

Außerdem werden Experimente an hoch polarisierten Xenonfilmen präsentiert. Dabei wurden sowohl polarisationsinduzierte Effekte als auch der Einfluss der Magnetisierung des Films selbst und des Substrats untersucht. Polarisierungen bis zu  $P_z = 0,8$  konnten nachgewiesen werden.



# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis   | iv        |
| Tabellenverzeichnis   | vi        |
| <b>1 Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2 Die Grundlagen</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1 Grundlagen der magnetischen Kernresonanz . . . . .            | 3         |
| 2.1.1 Theorie der magnetischen Kernresonanz . . . . .             | 4         |
| 2.1.2 Das NMR-Experiment . . . . .                                | 6         |
| 2.1.3 Lokales Magnetfeld $\mathbf{B}_K$ am Kernort . . . . .      | 7         |
| 2.1.4 Relaxation, Linienbreite und Diffusion . . . . .            | 15        |
| 2.1.5 Resonanzverschiebung durch Kernspinpolarisation . . . . .   | 16        |
| 2.2 Adsorption und Desorption . . . . .                           | 17        |
| 2.2.1 Bindung an Oberflächen . . . . .                            | 18        |
| 2.2.2 Adsorption . . . . .  | 18        |
| 2.2.3 Diffusion . . . . .   | 19        |
| 2.2.4 Desorption . . . . .  | 20        |
| <b>3 Experiment und Apparatur</b>                                 | <b>22</b> |
| 3.1 Der Iridiumkristall und die (111)-Oberfläche . . . . .        | 22        |
| 3.2 Die Apparatur . . . . .                                       | 25        |
| 3.2.1 Die Polarisationsapparatur . . . . .                        | 25        |
| 3.2.2 Die UHV-NMR-Apparatur . . . . .                             | 26        |
| 3.3 Durchführung der $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Experimente . . . . . | 32        |
| 3.3.1 Übersicht . . . . .   | 32        |
| 3.3.2 Präparation der Oberfläche . . . . .                        | 33        |
| 3.3.3 Optisches Pumpen . . . . .                                  | 34        |
| 3.3.4 Dosierung des polarisierten $^{129}\text{Xe}$ . . . . .     | 36        |
| 3.3.5 NMR-Pulssequenzen . . . . .                                 | 42        |
| 3.3.6 Datenerfassung und Datenauswertung . . . . .                | 45        |
| 3.4 Wirbelströme im Ir-Kristall . . . . .                         | 46        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>4</b> | <b>NMR und TDS</b>  | <b>48</b>  |
| 4.1      | <i>In situ</i> Polarisationsbestimmung . . . . .                      | 48         |
| 4.1.1    | Pulswinkelbestimmung, Messung der Polarisation . . . . .              | 49         |
| 4.1.2    | Linienbreite und -form . . . . .                                      | 52         |
| 4.2      | Winkelabhängige Messungen am Xenonfilm . . . . .                      | 55         |
| 4.2.1    | Durchführung . . . . .  | 55         |
| 4.2.2    | Polarisationsinduzierte Verschiebung . . . . .                        | 56         |
| 4.2.3    | Suszeptibilitätsbedingte Verschiebung . . . . .                       | 58         |
| 4.2.4    | Winkelabhängigkeit der Linienbreite . . . . .                         | 62         |
| 4.3      | Begleitende NMR-Untersuchungen . . . . .                              | 63         |
| 4.3.1    | Relaxation in der Kühlfalle . . . . .                                 | 64         |
| 4.3.2    | Relaxation des Xe-Festkörpers . . . . .                               | 65         |
| 4.3.3    | Signalstärken-Vergleich für verschiedene Dosierungsmethoden . . . . . | 67         |
| 4.4      | Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .                         | 69         |
| <b>5</b> | <b><sup>129</sup>Xe-NMR auf Einkristalloberflächen</b>                | <b>73</b>  |
| 5.1      | Xe/CO/Ir(111) . . . . .   | 73         |
| 5.1.1    | Präparation und Durchführung . . . . .                                | 73         |
| 5.1.2    | Einzelspektrum, chemische Verschiebung . . . . .                      | 76         |
| 5.1.3    | Temperaturabhängigkeit . . . . .                                      | 76         |
| 5.1.4    | Winkelabhängigkeit . . . . .  | 79         |
| 5.1.5    | Austauschrate und Verweilzeit . . . . .                               | 80         |
| 5.2      | Xe/CH <sub>3</sub> C/Ir(111) . . . . .                                | 83         |
| 5.2.1    | Präparation und Durchführung . . . . .                                | 83         |
| 5.2.2    | Einzelspektrum, chemische Verschiebung . . . . .                      | 86         |
| 5.3      | Xe/Ir(111) . . . . .  | 86         |
| 5.3.1    | Präparation und Durchführung . . . . .                                | 86         |
| 5.3.2    | Einzelspektrum, chemische Verschiebung . . . . .                      | 87         |
| 5.3.3    | Winkelabhängigkeit . . . . .  | 88         |
| 5.3.4    | Ausblick . . . . .  | 88         |
| <b>6</b> | <b>Diskussion</b>   | <b>89</b>  |
| 6.1      | Simulation der Bedeckungsdynamik . . . . .                            | 89         |
| 6.1.1    | Das Modell . . . . .  | 89         |
| 6.1.2    | Die Simulationsergebnisse . . . . .                                   | 91         |
| 6.2      | Die chemische Verschiebung . . . . .                                  | 93         |
| 6.2.1    | Die Modellstruktur von Xe/CO/Ir(111) . . . . .                        | 93         |
| 6.2.2    | Die chemische Verschiebung des Modellsystems . . . . .                | 95         |
| 6.2.3    | Der Vergleich mit Xe/CO/Ir(111) . . . . .                             | 102        |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>108</b> |

|          |                                       |            |
|----------|---------------------------------------|------------|
| <b>A</b> | <b>Eigenschaften von Xenon</b>        | <b>110</b> |
| A.1      | Allgemeine Angaben . . . . .          | 110        |
| A.2      | Gitterabstand im Festkörper . . . . . | 111        |
| A.3      | Dampfdruck . . . . .                  | 112        |
| A.4      | Isotopen-Zusammensetzung . . . . .    | 113        |
| <b>B</b> | <b>Frequenz-Kalibrierung</b>          | <b>114</b> |
| <b>C</b> | <b>Glossar</b>                        | <b>115</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>           | <b>116</b> |
|          | <b>Danksagung</b>                     | <b>122</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Das Niveauschema für $^{129}\text{Xe}$ im Magnetfeld. . . . .              | 4  |
| 2.2  | Das NMR-Zeitsignal: FID . . . . .  | 7  |
| 2.3  | Das FT-NMR-Spektrum: Absorptions- und Dispersionssignal . . . . .          | 7  |
| 2.4  | Die Magnetisierung einer dünnen, diamagnetischen Scheibe . . . . .         | 10 |
| 2.5  | Schema zur Erläuterung der Lorentzkugel . . . . .                          | 11 |
| 2.6  | Der Adsorptionsvorgang schematisch . . . . .                               | 18 |
| 3.1  | Das Strukturschema der Ir(111)-Oberfläche . . . . .                        | 23 |
| 3.2  | Die atomaren Suszeptibilitäten der Elemente . . . . .                      | 24 |
| 3.3  | Der Grundriss des Labors . . . . .   | 26 |
| 3.4  | Die UHV-NMR-Apparatur . . . . .  | 27 |
| 3.5  | Der NMR-Probenkopf . . . . .   | 28 |
| 3.6  | Die Probenhalterung . . . . .  | 31 |
| 3.7  | Foto der Probenhalterung . . . . .   | 31 |
| 3.8  | Der dynamische Austausch des $^{129}\text{Xe}$ . . . . .                   | 33 |
| 3.9  | Der $^{129}\text{Xe}$ -Druck mit $\text{LN}_2$ -Kühlung . . . . .          | 37 |
| 3.10 | Der $^{129}\text{Xe}$ -Druck mit LAr-Kühlung . . . . .                     | 37 |
| 3.11 | Die Bestimmung der Adsorptionsrate mit NMR . . . . .                       | 40 |
| 3.12 | Ein einfaches Puls-NMR-Schema . . . . .                                    | 43 |
| 3.13 | Das RIDE-Pulsprogramm . . . . .  | 44 |
| 3.14 | Demonstrationsspektren zur RIDE-Pulssequenz . . . . .                      | 45 |
| 3.15 | Die Wirbelströme im Ir-Kristall . . . . .                                  | 47 |
| 4.1  | Die Amplitude der Polarisationsmessung . . . . .                           | 50 |
| 4.2  | Der Frequenzverlauf der Polarisationsmessung . . . . .                     | 50 |
| 4.3  | Die Linienbreite der Polarisationsmessung . . . . .                        | 53 |
| 4.4  | Die Linienbreite als Funktion der Polarisation . . . . .                   | 53 |
| 4.5  | Die Linienform bei Xe-Film-Messungen . . . . .                             | 54 |
| 4.6  | Polarisationsinduzierte Resonanzverschiebung: Messdaten . . . . .          | 56 |
| 4.7  | Polarisationsinduzierte Resonanzverschiebung: Frequenzverläufe . . . . .   | 57 |
| 4.8  | Polarisationsinduzierte Resonanzverschiebung: Winkelabhängigkeit . . . . . | 57 |
| 4.9  | Die numerische Simulation der Ir-Magnetisierung . . . . .                  | 60 |



|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.10 | Die suszeptibilitätsbedingte Resonanzverschiebung: Simulation . . . . .  | 61  |
| 4.11 | Die suszeptibilitätsbedingte Resonanzverschiebung: Messung . . . . .   | 61  |
| 4.12 | Winkelabhängigkeit der Linienbreite . . . . .  | 63  |
| 4.13 | Die Relaxation in der Kühlfalle . . . . .  | 64  |
| 4.14 | Die Relaxation von $\text{Xe}_{\text{mult}}/\text{CO}/\text{Ir}$ . . . . .   | 66  |
| 4.15 | TPD-Spektren von Xe auf $\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$ , $\text{CO}/\text{Ir}(111)$ und $\text{Ir}(111)$ . . . . . | 70  |
| 4.16 | TPD-Spektren $\text{Xe}/\text{Ru}(001)$ . . . . .  | 71  |
| 5.1  | Die Adsorptionsgeometrie von $\text{CO}/\text{Ir}(111)$ . . . . .  | 74  |
| 5.2  | Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$ -Überstruktur von $\text{CO}/\text{Ir}(111)$ . . . . .                 | 74  |
| 5.3  | Ein NMR-Spektrum von $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$ . . . . .  | 77  |
| 5.4  | Die Temperaturabhängigkeit $\sigma(T)$ von $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$ . . . . .                                | 78  |
| 5.5  | Die Winkelabhängigkeit $\sigma(\theta)$ von $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$ . . . . .                               | 79  |
| 5.6  | Das Schema zur Verweilzeitmessung . . . . .  | 80  |
| 5.7  | Die Verweilzeit von $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$ . . . . .   | 81  |
| 5.8  | Die Umwandlung von $\text{C}_2\text{H}_4$ zu $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ . . . . .                                       | 83  |
| 5.9  | Die Adsorptionsgeometrie von $\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$ . . . . .  | 84  |
| 5.10 | Ein NMR-Spektrum von $\text{Xe}/\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$ . . . . .  | 85  |
| 5.11 | Ein NMR-Spektrum von $\text{Xe}/\text{Ir}(111)$ . . . . .  | 87  |
| 5.12 | Die Winkelabhängigkeit $\sigma(\theta)$ von $\text{Xe}/\text{Ir}(111)$ . . . . .   | 88  |
| 6.1  | Das Schema des Modellsystems für die Bedeckungsdynamik . . . . .   | 90  |
| 6.2  | Simulationsergebnisse zur Adsorptions-Desorptions-Dynamik . . . . .  | 92  |
| 6.3  | Strukturschema des Modellsystems . . . . .   | 94  |
| 6.4  | Die chemische Abschirmung für Xe-Edelgas-Dimere . . . . .  | 97  |
| 6.5  | Die chemische Abschirmung für Xe- $\text{CO}_2$ , $-\text{N}_2$ und $-\text{CO}$ . . . . .                               | 101 |
| 6.6  | Vergleich des Modells mit der exp. Anisotropie . . . . .   | 103 |
| 6.7  | Vergleich des Modells mit der exp. Temperaturabhängigkeit . . . . .  | 105 |
| 7.1  | Überblick über chemische Verschiebungen von $^{129}\text{Xe}$ . . . . .  | 108 |
| A.1  | Gitterabstand $a$ von Xe . . . . .   | 111 |
| A.2  | Der Xenon-Dampfdruck . . . . .   | 112 |
| A.3  | Xenon-Massenspektren . . . . .   | 113 |
| B.1  | Die Frequenzkalibrierung . . . . .   | 114 |

# Tabellenverzeichnis

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 3.1 | Physikalische Eigenschaften von Iridium . . . . .                   | 23  |
| 3.2 | Die Ergebnisse der Adsorptionsratenbestimmung . . . . .             | 40  |
| 3.3 | Die RIDE-Sequenz . . . . .  | 44  |
| 4.1 | Vergleich der NMR-Signalstärken . . . . .                           | 68  |
| 6.1 | Die chemische Abschirmung für Xe–Xe . . . . .                       | 97  |
| 6.2 | Die chemische Abschirmung für Xe–CO . . . . .                       | 101 |
| A.1 | Physikalische Eigenschaften von Xenon . . . . .                     | 110 |
| A.2 | Isotopenhäufigkeiten im angereicherten und natürlichen Xe . . . . . | 113 |

# Kapitel 1

## Einleitung: NMR an $^{129}\text{Xe}$ auf Einkristalloberflächen

In der vorliegenden Arbeit wurde mit konventioneller Puls-NMR die chemische Verschiebung von kernspinpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  auf verschiedenen Präparationen der (111)-Oberfläche eines Iridium-Einkristalls untersucht. Das Experiment sollte vor allem den Nachweis erbringen, dass solche Untersuchungen an Adsorbaten auf Einkristalloberflächen grundsätzlich machbar sind (*proof of principle*).

In den über 50 Jahren seit der Entdeckung der magnetischen Kernresonanz (NMR) durch Bloch [2] und Purcell [3] hat sich dieses experimentelle Verfahren zu einer der wichtigsten Methoden in der Forschung entwickelt [4], aber auch in der Anwendung eine enorme Verbreitung in vielen Disziplinen erfahren. Grundlage dafür ist die Entwicklung leistungsfähiger Spektrometer und einer nahezu unüberschaubaren Vielfalt experimenteller Techniken [5], die die Untersuchung verschiedenartigster Problemstellungen gestattet. Besonders eindrucksvoll sind die Erfolge bei der Strukturaufklärung von großen Molekülen und in der medizinischen und funktionellen Bildgebung.

Es liegt daher nahe die vielfältigen und hoch entwickelten Möglichkeiten der NMR auch zur Untersuchung von Oberflächen nutzbar zu machen. Durch den Übergang von volumen- zu flächenhaften Proben reduziert sich die Zahl der NMR-aktiven Atomkerne in der Probe um mehrere Größenordnungen und betont damit das Problem der inhärent niedrigen Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie.

Der Einsatz unkonventioneller Techniken ( $\beta$ -NMR und *Beam-foil*-Spektroskopie [6]) zusammen mit polarisierten Atomstrahlen eröffnete schon vor einigen Jahren die Möglichkeit NMR-Techniken auf Einkristalloberflächen anzuwenden. Der apparative Aufwand ist hierbei enorm und die Anwendung auf die stark mit der Oberfläche wechselwirkenden Alkaliatome als NMR-Sonden beschränkt.

Seit Anfang der 1980er Jahre [7] wird adsorbiertes Xenon als Prototyp einer inerten Sonde verwendet. Die geringe Empfindlichkeit der NMR schränkte jedoch bislang ihre Verwendung auf Proben mit einer sehr großen Oberfläche ein. Beispiele sind die zahlreichen Untersuchungen von Zeolithen [8] und darin eingelagerten Partikeln [9]. Durch die Verwendung von

kernspinpolarisiertem Xenon hat dieses schnell wachsende Gebiet zusätzliche Impulse erhalten [10].

Die Übertragung dieser Technik auf Einkristalloberflächen erlaubt durch den Einsatz der in der Oberflächenforschung entwickelten Methoden und das Arbeiten unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen eine weitgehende Kontrolle, genaue Charakterisierung und gezielte Manipulation der untersuchten Proben, wie sie bei den oben genannten Systemen nicht gegeben ist. Die experimentelle Komplexität steigt dadurch erheblich, und außerdem sinkt die Zahl der vorhandenen Adsorptionsplätze und damit die Signalstärke nochmals um mehrere Größenordnungen. Experimente mit konventioneller Puls-NMR sind daher unmöglich, solange ausschließlich die thermische Polarisierung der Sondenkerne verwendet wird. Ein Signal kann aber detektiert werden, wenn die Signalstärke durch die Verwendung höchst polarisierter Xenons um ca. fünf Größenordnungen gesteigert wird [11].

Die Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung solcher Experimente wurden in den vergangenen zehn Jahren in einer Reihe von Diplom- (u. a. [12, 13, 14]) und Doktorarbeiten [15, 16, 17] geschaffen. In der hier vorliegenden Arbeit ist es erstmals gelungen, das NMR-Signal einer atomaren Lage Xenon auf der Oberfläche eines Einkristalls zu detektieren. Damit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, das mächtige Werkzeug NMR zur Erforschung wohldefinierter Oberflächen und einfacher Modellsysteme einzusetzen.

# Kapitel 2

## Die Grundlagen

Die folgenden Abschnitte enthalten einen Überblick über die für die Interpretation und Diskussion der Experimente dieser Arbeit relevanten physikalischen Aspekte. Den Schwerpunkt bildet dabei natürlich die NMR. Außerdem wird eine elementare Theorie der Adsorption und Desorption behandelt.

### 2.1 Grundlagen der magnetischen Kernresonanz

Die magnetische Kernresonanz (*Nuclear Magnetic Resonance* NMR) in ihrer heute üblichen Form wurde 1945 von Bloch, Hansen und Packard [2] sowie Purcell, Torrey und Pound [3] entdeckt<sup>1</sup>. In den folgenden Abschnitten soll nur eine stark vereinfachte Einführung in dieses physikalische Phänomen gegeben werden. Ausführlichere Einführungen in die (Festkörper-) NMR finden sich z. B. in den Büchern von Schatz und Weidinger [19] und Kittel [20]. Für eine umfassende Behandlung sei neben anderen auf die Bücher von Cowan [4], Slichter [21] und Abragam [22] verwiesen.

Der Atomkern vieler Isotope besitzt einen Kernspin  $\hbar\mathbf{I}$  und damit verbunden ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_K\mathbf{I} = \gamma\hbar\mathbf{I} \quad (2.1)$$

mit dem dimensionslosen  $g$ -Faktor, dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma = g\mu_K/\hbar$  und dem Kernmagneton  $\mu_K = e\hbar/(2m_P)$ . In einem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0 = B_0\mathbf{e}_z$  beträgt die Wechselwirkungsenergie eines magnetischen Momentes

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad , \quad (2.2)$$

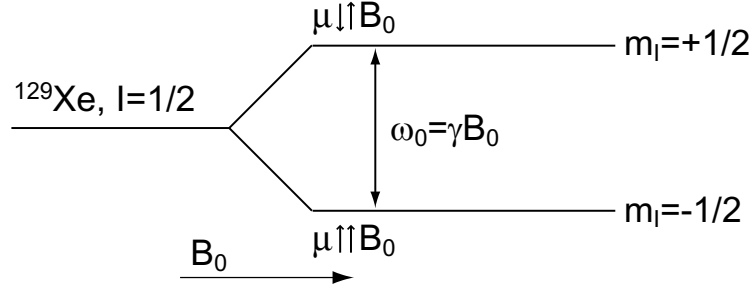
wobei für  $I_z$  die Werte  $m_I = -I, \dots, I$  möglich sind. Da  $^{129}\text{Xe}$  einen Kernspin von  $1/2$  besitzt, sei im folgenden  $I = \frac{1}{2}$ <sup>2</sup>. Im Magnetfeld ist damit der Energieabstand  $\Delta U = \hbar\omega_0$  der beiden Niveaus  $m_I = \pm\frac{1}{2}$  (vgl. Abb. 2.1)

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad . \quad (2.3)$$

---

<sup>1</sup>Die erste Beobachtung der magnetischen Kernresonanz gelang Rabi *et al.* [18] an einem Silber-Atomstrahl [4].

<sup>2</sup>Außerdem sei darauf hingewiesen, dass  $\gamma(^{129}\text{Xe}) < 0$ .

Abbildung 2.1: Das Niveauschema für  $^{129}\text{Xe}$  im Magnetfeld.

### 2.1.1 Theorie der magnetischen Kernresonanz

Ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu}$  erfährt in einem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  das Drehmoment  $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$ . Das führt zu einer Änderung des Drehimpulses  $\hbar \mathbf{I}$  bzw. mit Gl. 2.1 des magnetischen Moments gemäß

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 \quad . \quad (2.4)$$

Eine NMR-Probe besteht immer aus einem Kernspinensemble, deren magnetische Momente  $\boldsymbol{\mu}_i$  sich zur Magnetisierung (pro Volumen  $V$ )  $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i / V$  überlagern. Damit gilt auch für diese die Bewegungsgleichung 2.4, als deren Lösung man eine Präzession von  $\mathbf{M}$  um  $\mathbf{B}_0$  mit der Larmorfrequenz

$$\omega_L = -\gamma B_0 \quad (2.5)$$

erhält.

**Thermische Polarisation** Im thermischen Gleichgewicht stellt sich im Ensemble aufgrund des Magnetfeldes eine Besetzungszahldifferenz  $N_{-\frac{1}{2}} - N_{\frac{1}{2}} > 0$  der beiden Niveaus entsprechend dem Boltzmannfaktor für deren Energieabstand  $N_{-\frac{1}{2}}/N_{\frac{1}{2}} = \exp(-2\mu B_0/k_B T)$  ein;  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur des Systems. Das Ensemble besitzt dann eine Polarisation  $P_z = \langle I_z \rangle / I = \frac{N_{-1/2} - N_{+1/2}}{N_{-1/2} + N_{+1/2}} > 0$ , deren Betrag gewöhnlich im Bereich  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  liegt. Daraus folgt mit der Spindichte  $n_S$  eine Magnetisierung

$$M_0 = n_S \mu P_z = n_S \mu \tanh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right) \quad , \quad (2.6)$$

die sich entlang des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes ausrichtet:

$$M_x = M_y = 0; \quad M_z = M_0 = \chi_0 B_0 / \mu_0 \quad . \quad (2.7)$$

$\chi_0$  wird Kernsuszeptibilität genannt.

**Relaxation** Üblicherweise wird die Magnetisierung durch das Experiment zerstört, anschließend baut sich die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder auf. Für die Experimente auf der Einkristalloberfläche wurde das  $^{129}\text{Xe}$  vorher mit optischen Methoden kernspinpolarisiert

mit  $P_z \simeq 1$ . Auch in diesem Fall nähert sich die Polarisierung und damit auch die Magnetisierung dem Gleichgewichtswert wieder an, was bei Verwendung hoch polarisierter Kerne aber Signalverlust bedeutet.

Diese Relaxation wird i. allg. durch

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.8)$$

beschrieben, d. h. die Magnetisierungskomponente  $M_z$  in Richtung des äußeren  $\mathbf{B}_0$ -Feldes nähert sich dem thermischen Gleichgewicht exponentiell an. Dabei wird Energie zwischen dem Spinensemble und der Umgebung (dem *Gitter*) ausgetauscht.  $T_1$  wird deshalb als longitudinale oder auch Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet.

Die Relaxation der transversalen Komponenten  $M_x$  bzw.  $M_y$  der Magnetisierung findet ohne Energieaustausch statt. Die Kernspins präzedieren (z. B. nach einem  $90^\circ$ -Puls, vgl. Kap. 2.1.2) um das  $\mathbf{B}$ -Feld zunächst alle in Phase. Diese Kohärenz bleibt aber nicht beliebig lange erhalten, weil sich die Kerne nicht alle exakt im gleichen Magnetfeld befinden<sup>3</sup>, d. h. die Präzessionsfrequenzen  $\omega_L$  der Kerne differieren leicht und dadurch kommt es zur Dephasierung. Die konstruktive Überlagerung der magnetischen Momente schwindet mit wachsender Dephasierung und damit sinkt auch die transversale Magnetisierung.

Eine wichtige Ursache hierfür ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne, daher wird die transversale Relaxation auch Spin-Spin-Relaxation genannt. Diese Thematik wird in Kap. 2.1.4 ausführlicher diskutiert. Es sei hier noch angemerkt, dass die transversale Relaxationszeit  $T_2$  höchstens so lang wie  $T_1$ , oft aber deutlich kürzer ist.

Für die transversalen Komponenten der Magnetisierung gelten analoge Gleichungen wie für  $M_z$ , allerdings ist ihr Gleichgewichtswert 0. Damit erhält man die Bewegungsgleichungen

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0)_x - \frac{M_x}{T_2} \quad , \quad (2.9)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0)_y - \frac{M_y}{T_2} \quad \text{und} \quad (2.10)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.11)$$

für die Komponenten von  $\mathbf{M}$ , die als Blochgleichungen bekannt sind. Sie beschreiben die Präzession der Magnetisierung um das Magnetfeld und die Relaxation ins thermische Gleichgewicht.

Die Lösung der Blochgleichungen liefert für  $M_y(0) = 0$

$$M_x(t) = M_x(0) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \cos(\omega_0 t) \quad , \quad (2.12)$$

$$M_y(t) = -M_x(0) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \sin(\omega_0 t) \quad \text{und} \quad (2.13)$$

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0)) \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \quad . \quad (2.14)$$

---

<sup>3</sup>Daneben gibt es noch weitere Prozesse, die die Kohärenz zerstören können, wie z. B. Spinflips.

Die Gleichungen 2.12 und 2.13 entsprechen einer gedämpften Schwingung in zwei Dimensionen.

### 2.1.2 Das NMR-Experiment

In einem Experiment wird ein zusätzliches HF-Feld

$$\mathbf{B}_{\text{HF}} = \mathbf{B}_1 \cos(\omega t) \quad (2.15)$$

senkrecht zur Richtung des statischen Feldes  $\mathbf{B}_0$  eingestrahlt.

**Rotierendes Koordinatensystem** Auf das Kernspinensemble wirken also gleichzeitig das statische Magnetfeld und ein mit  $\omega$  oszillierendes Feld. Um die Wirkung zu beschreiben führt man ein neues Koordinatensystem ein, das mit der Frequenz  $\omega$  des HF-Feldes um die Richtung  $\mathbf{e}_z$  des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes rotiert<sup>4</sup>. Das statische Feld wird im rotierenden System um  $\omega/\gamma$  reduziert bzw., falls  $\omega = \omega_L$ , vollständig aufgehoben.

$\mathbf{B}_{\text{HF}}$  kann in zwei mit  $\pm\omega$  rotierende Felder zerlegt werden. Das mit  $-\omega$  umlaufende Feld dreht sich im rotierenden Koordinatensystem mit der doppelten Frequenz und spielt daher keine Rolle, während das zweite HF-Feld im rotierenden System stationär in der  $x'$ - $y'$ -Ebene liegt. Es überlagert sich mit dem verbleibenden statischen Feld zum effektiven Feld  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ .

Im rotierenden System präzediert die Magnetisierung um das  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ -Feld, das im einfachsten Fall ( $\omega = \omega_L$ ) gleich dem (jetzt stationären) HF-Feld ist. Durch seine Richtung werden die  $x'$ - und  $y'$ -Achsen definiert. Sei also  $\mathbf{B}_{\text{eff}} \parallel \mathbf{e}_{x'}$ , dann präzediert die Magnetisierung aus der  $z=z'$ - in die  $y'$ -Richtung, d. h. die longitudinale Magnetisierung wird in eine transversale überführt.

**Puls-NMR-Experiment** In der Puls-NMR wird das  $\mathbf{B}_1$ -Feld kurz und mit hoher Amplitude eingestrahlt. Die transversale Magnetisierung erzeugt *nach* dem Puls durch die Präzession um  $\mathbf{B}_0$  das Induktionssignal in der Empfängerspule. Weil kein HF-Feld mehr eingestrahlt wird, nennt man das Signal auch freien Induktionszerfall (*Free Induction Decay, FID*). Ein Beispiel ist in Abb. 2.2 dargestellt.

**Quadraturdetektion** Das Induktionssignal wird vor der Erfassung mit dem *identischen* HF-Signal aus derselben Referenz-Quelle gemischt, mit der auch die HF-Pulse erzeugt wurden. Dadurch bleibt die Phase des Signals erhalten. Nur die niederfrequenten Anteile (Differenzfrequenzen) des gemischten Signals werden verwendet. Bei der Quadraturdetektion wird das Induktionssignal einmal mit der Referenz selbst und einmal mit dem um  $90^\circ$  verschobenen Referenzsignal gemischt. Die beiden resultierenden Signale werden in zwei Zeitkanälen erfasst und enthalten beide Komponenten ( $M_{x'}$ ,  $M_{y'}$ ) der transversalen Magnetisierung. Der Vorteil ist, dass damit die Lage des Signals relativ zur Referenzfrequenz bestimmt werden

---

<sup>4</sup>Ausführliche Herleitungen zum rotierenden Koordinatensystem finden sich in den Büchern zur NMR, z. B. [4].



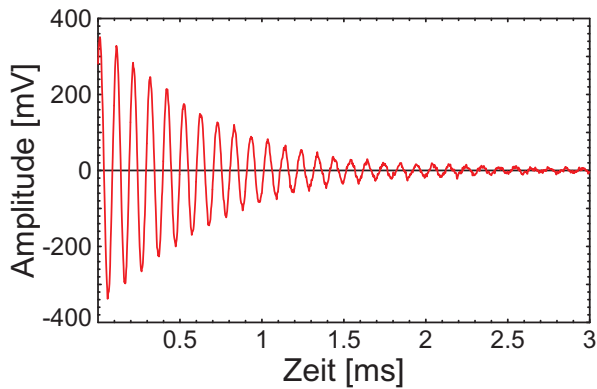


Abbildung 2.2: Ein typisches Zeitsignal (FID) einer Puls-NMR-Messung. Gezeigt ist ein Zeitkanal einer Messung an einem Xenonfilm.

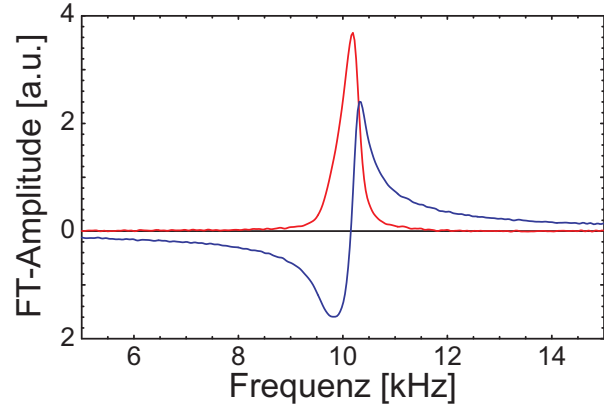


Abbildung 2.3: Ein typisches FT-NMR-Spektrum mit Absorptions- und Dispersionsignal am Beispiel einer Xenonfilm-Messung.

kann, d. h. ob die Resonanzfrequenz größer oder kleiner als die Referenzfrequenz ist. Dies ermöglicht eine geringere Bandbreite des Spektrometers und damit effektiv ein um  $\sqrt{2}$  besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*Signal-to-noise*, S/N).

Durch Fouriertransformation erhält man die Frequenzspektren mit einem Dispersions- und einem Absorptionssignal wie in Abb. 2.3 dargestellt. Wenn das Zeitsignal exponentiell gedämpft ist, besitzt das Absorptionssignal die Form einer Lorentzkurve, was bei den gezeigten experimentellen Spektren recht gut gegeben ist.

### 2.1.3 Lokales Magnetfeld $\mathbf{B}_K$ am Kernort

Die bisherige Beschreibung gilt streng genommen nur für ein isoliertes Atom im Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$ . Die Larmor- bzw. Resonanzfrequenz  $\omega_L$  eines magnetischen Kernmoments wird aber durch das lokale Magnetfeld  $\mathbf{B}_K$  am Kernort bestimmt<sup>5</sup>. Schon wegen der relativ geringen Empfindlichkeit der NMR bestehen reale Proben immer aus wenigstens  $10^{17} - 10^{19}$  Atomen, deren Wechselwirkung untereinander das Magnetfeld an den jeweiligen Kernen beeinflusst.

Zimmerman und Foster geben in [23] eine sehr allgemeine Beschreibung, die alle Einflüsse auf das lokale  $\mathbf{B}_K$ -Feld mit Ausnahme von freien Leitungselektronen berücksichtigt. Mozurkewich *et al.* verwenden in [24] eine etwas einfachere Beschreibung, die aber begrifflich besser an NMR in Festkörpern angepasst ist. Für eine allgemeine Einführung sei auch auf die Kapitel zur Elektrodynamik in makroskopischen Medien der Theorie-Lehrbücher, z. B. von Jelitto [25] oder Nolting [26], sowie auf die Behandlung der Dielektrika von Kittel in [20]

<sup>5</sup>Tatsächlich ist wegen der abschirmenden Wirkung der Elektronenhülle bereits im isolierten Atom  $\mathbf{B}_K \neq \mathbf{B}_0$ . Da aber „nackte“ Kerne der experimentellen NMR nicht zugänglich sind, bezieht man sich auf freie Atome (z. B. in Gasen) oder spezielle Referenzmoleküle (s. Kap. 2.1.3.4) und interessiert sich nur für Änderungen gegenüber dieser Situation, die durch Änderungen der Abschirmung z. B. durch chemische Bindungen hervorgerufen werden.

verwiesen.

Nach [23] zerlegt man das Feld  $\mathbf{B}_K$  bzw.  $\mathbf{H}_K = 1/\mu_0 \mathbf{B}_K - \mathbf{M}$  in fünf Anteile:

$$\mathbf{H}_K = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 + \mathbf{h}_4 \quad , \quad (2.16)$$

wobei man sich mit steigendem Index dem Kern nähert, d. h. die makroskopische zu einer mikroskopischen Beschreibung verfeinert und dabei die Umgebung des Kerns, die exakt berücksichtigt wird, immer kleiner wählt.

Den Anfang macht das äußere Feld  $\mathbf{H}_0 = 1/\mu_0 \mathbf{B}_0$ . Alle weiteren Felder sind im Vergleich dazu üblicherweise klein. Der nächste Beitrag  $\mathbf{h}_1$  beschreibt den makroskopischen Einfluss der Probengeometrie aufgrund der Suszeptibilität  $\chi$  des Materials.  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_1$  wird deshalb auch makroskopisches Feld genannt,  $\mathbf{h}_1$  heißt Entmagnetisierungsfeld.

$\mathbf{h}_2$  stellt eine Korrektur zu  $\mathbf{h}_1$  dar. Die Suszeptibilität als makroskopische Eigenschaft führt zu einem Feld, das von dem exakten, mikroskopisch korrekten Feld der atomaren Dipole abweicht. Daher teilt man den Raum durch die sog. *Lorentzkugel* in einen Bereich um den Atomkern, in dem das Feld mikroskopisch exakt beschrieben wird, und den Außenraum, dessen Beitrag aufgrund des makroskopischen Feldes  $\mathbf{h}_2$  bildet.

Das Feld der Dipole in der Lorentzkugel wird durch den nächsten Beitrag  $\mathbf{h}_3$  beschrieben. Allgemein enthält dieser Term die intermolekularen Wechselwirkungen. In Festkörpern ist es das Feld der Atome in der näheren Umgebung am Kernort. Unter Berücksichtigung dieses Beitrags erhält man das mikroskopische Feld

$$\mathbf{H}_\mu = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 \quad . \quad (2.17)$$

Der letzte Term  $\mathbf{h}_4$  behandelt Änderungen der abschirmenden Wirkung der Elektronenhülle des untersuchten Kerns und entspricht der chemischen Verschiebung eines isolierten Atoms bzw. Moleküls.

Speziell in Festkörpern muss außerdem noch der Einfluss von Leitungselektronen berücksichtigt werden, der als Knight shift  $K$  bezeichnet wird. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Beiträge diskutiert.

### 2.1.3.1 Das Entmagnetisierungsfeld

Die Suszeptibilität  $\chi$  eines Materials führt dazu, dass sich eine Probe im Magnetfeld  $\mathbf{H}_0$  magnetisiert. Für dia- und paramagnetische Substanzen ist  $|\chi| \ll 1$  und damit kann die Magnetisierung

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0 \quad (2.18)$$

als kleine Störung<sup>6</sup> des äußeren Feldes  $\mathbf{H}_0$  betrachtet werden. Im Falle der hier vorliegenden Arbeit ist  $\mathbf{M}$  isotrop<sup>7</sup> und homogen, dies gilt aber im allgemeinen nicht für das makroskopische Feld in der Probe. Das durch die Magnetisierung verursachte Entmagnetisierungsfeld

<sup>6</sup>Bem.: Gl. 2.18 entspricht der Definition  $\chi = M/H$ . Mit  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$  ist  $\mathbf{M} = \chi/(1 + \chi) \mathbf{B}/\mu_0$ . Da aber  $|\chi| \ll 1$  (kein Ferromagnetismus) vorausgesetzt ist, gilt auch  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{B}/\mu_0$  [4].

<sup>7</sup>Im allgemeinen ist  $\overleftrightarrow{\chi}$  ein Tensor. Oft, z. B. in kubischen Kristallen, ist die Suszeptibilität aber isotrop und  $\overleftrightarrow{\chi} = \chi$  skalar.

$\mathbf{H}_D \equiv \mathbf{h}_1$  hängt nämlich außer von der Suszeptibilität entscheidend von der Probengeometrie ab.

Für ellipsoide Körper ist auch  $\mathbf{H}_D$  homogen. Für sie lassen sich Entmagnetisierungsfaktoren  $N_x, N_y$  und  $N_z$ <sup>8</sup> mit  $\sum N_i = 1$  (SI) für die Hauptachsenrichtungen berechnen (vgl. [20], allgemeiner auch in [27]), mit deren Hilfe sich  $\mathbf{H}_D$  im Hauptachsensystem bestimmen lässt:

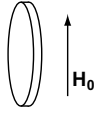
$$\mathbf{h}_1 \equiv \mathbf{H}_D = \begin{pmatrix} -N_x \\ -N_y \\ -N_z \end{pmatrix} \mathbf{M} \quad . \quad (2.19)$$

Für spezielle Rotationsellipsoide (Kugeln, dünne Scheiben und lange Zylinder) und Magnetfeldorientierungen sind die Faktoren besonders einfach. So erhält man für eine „unendlich“ flache, runde Scheibe mit der Axialrichtung  $\mathbf{n}$  ( $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0 = \chi H_0 \mathbf{e}_z$ ) für

$$\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{n} \Rightarrow \mathbf{H}_D = -\mathbf{M} = -\chi H_0 \mathbf{e}_z \quad (2.20)$$



und für



$$\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{n} \Rightarrow \mathbf{H}_D = \mathbf{0} \quad . \quad (2.21)$$

In Abb. 2.4 ist die makroskopische Feldverteilung für eine diamagnetische flache Scheibe dargestellt. Sie lässt sich außer mit Hilfe von Gl. 2.20 und 2.21 auch durch Anwendung der Übergangsbedingungen

$$\mathbf{H}_\perp^i = \frac{\mu_a}{\mu_i} \mathbf{H}_\perp^a \quad , \quad \mathbf{B}_\perp^i = \mathbf{B}_\perp^a \quad , \quad (2.22)$$

$$\mathbf{H}_\parallel^i = \mathbf{H}_\parallel^a \quad \text{und} \quad \mathbf{B}_\parallel^i = \frac{\mu_i}{\mu_a} \mathbf{B}_\parallel^a \quad (2.23)$$

für das  $\mathbf{H}$ - bzw.  $\mathbf{B}$ -Feld<sup>9</sup> an den Grenzflächen der Materie ermitteln. Im linken Teil der Skizze erkennt man, dass die Abschwächung des  $\mathbf{B}$ -Feldes durch  $\mathbf{M}$  aufgrund der Verstärkung des  $\mathbf{H}$ -Feldes durch das Entmagnetisierungsfeld  $\mathbf{H}_D$  gerade aufgehoben wird und somit  $\mathbf{B}_i$  im Innern genauso groß wie  $\mathbf{B}_0$  ist, wenn die Scheibe senkrecht zu  $\mathbf{B}_0$  steht. Lediglich in den Randbereichen ergeben sich Abweichungen, die aber wegen der Annahme einer unendlich dünnen Scheibe keine Rolle spielen. In der rechts dargestellten Geometrie verschwindet hingegen das Entmagnetisierungsfeld und entsprechend ist das  $\mathbf{B}_i$ -Feld im Innern der Scheibe kleiner.

### 2.1.3.2 Makro- vs. mikroskopisches Feld: Die Lorentzkugel

Um die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Materie zu vereinfachen verwendet man die makroskopischen Größen Suszeptibilität  $\chi$  und Magnetisierung  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0$ . Dieses Konzept beruht auf einer Mittelung der Felder, die von den atomaren Dipolen der Probe

<sup>8</sup>Tatsächlich sind die Faktoren  $N_i$  die Diagonalelemente des allgemeinen Entmagnetisierungstensors  $\overleftrightarrow{\mathbf{N}}$ .

<sup>9</sup>Die Gleichungen sind für einen neutralen Isolator, also ohne Flächenladungen bzw. -ströme, angegeben.

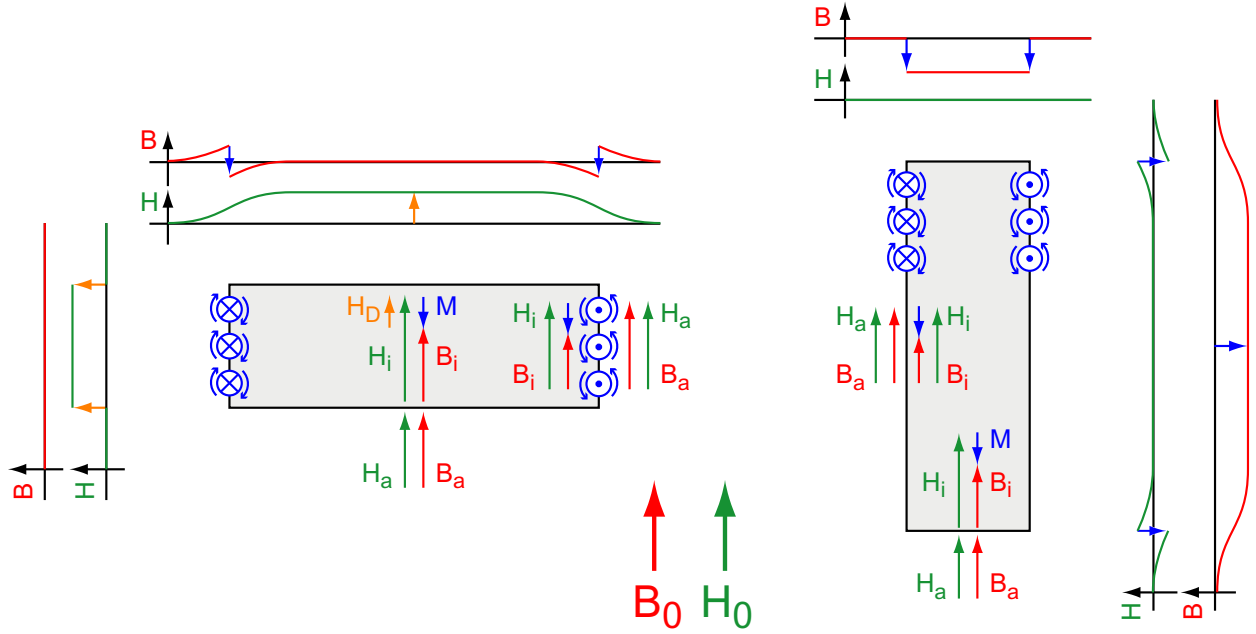


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der makroskopischen Feldverteilungen einer dünnen, diamagnetischen Scheibe. Die der Magnetisierung entsprechenden Randströme sind mit ihren Magnetfeldern schematisch angedeutet. Die Orientierung des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes ist **links** parallel und **rechts** senkrecht zur Symmetrieachse der Scheibe.

erzeugt werden, und ersetzt die Punktdipole der Atome durch die Magnetisierung, die dem mittleren magnetischen Moment pro Einheitsvolumen entspricht.

Für die NMR ist die Präzessionsbewegung des magnetischen Kernmoments entscheidend, die sich nach dem mikroskopischen Feld richtet, das sich aus der Überlagerung der Dipolfelder aller Atome der Probe am Kernort ergibt. Dieses Feld ist lokal, d. h. auf atomaren Längenskalen starken Schwankungen unterworfen und deshalb i. allg. nicht mit dem makroskopischen Feld identisch.

Diesen Unterschied kann man an einer kugelförmigen Probe mit kubischem Kristallgitter demonstrieren (vgl. [20]). Die Entmagnetisierungsfaktoren für eine Kugel haben den Wert  $N_i = 1/3$ , das makroskopische Magnetfeld im Zentrum einer magnetisierten Kugel (Abb. 2.5 a) ist also nach Gl. 2.19  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_D + \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{H}_0(1 - 1/3\chi + \chi) = \mathbf{B}_0(1 + 2/3\chi)$ . In jedem Fall physikalisch korrekt ist es, die Summe aller Dipolfelder am Kernort des Atoms im Zentrum der Kugel (Abb. 2.5 b) zu berechnen. Dies ergibt aber wie im nächsten Abschnitt beschrieben für kubische Symmetrie  $\mathbf{0}$ , d. h. das lokale Feld am Kernort ist  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}_0 = \mathbf{B}_0$ . Die Resultate sind offensichtlich unterschiedlich.

Es ist sehr aufwendig, für beliebige Geometrien die Dipolsumme zu berechnen. Um das Problem zu lösen, teilt man formal einen kugelförmigen Bereich, in dessen Zentrum der betrachtete Kern liegt, vom Rest der Probe. Dies ist in Abb. 2.5 c dargestellt, den abgetrennten Bereich nennt man *Lorentzkugel*. Im Innern dieser Kugel berechnet man die Superposition der Dipolfelder exakt, das bedeutet  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$  in der Lorentzkugel. Damit erhält man das korrekte, mikroskopische Feld am Kernort, wenn die Lorentzkugel groß gegenüber den ato-

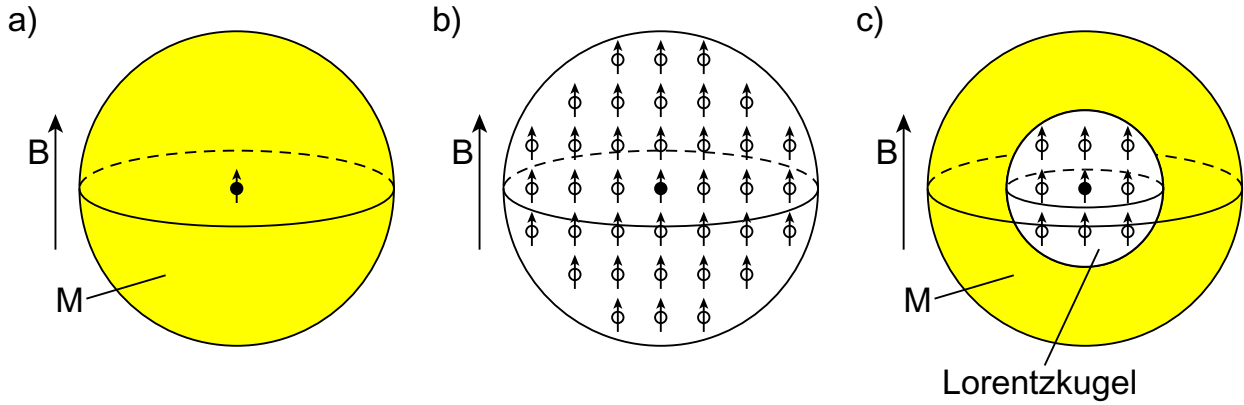


Abbildung 2.5: Schema zur Erläuterung der Lorentzkugel anhand einer kugelförmigen Probe. Das betrachtete NMR-aktive Atom  $\bullet$  befindet sich jeweils im Zentrum. a) Die Probe wird durch eine homogen magnetisierte Kugel beschrieben, das makroskopische  $\mathbf{B}$ -Feld ergibt sich mit dem Entmagnetisierungsfeld  $\mathbf{H}_D$ . b) Das  $\mathbf{B}$ -Feld wird nicht durch  $\mathbf{M}$ , sondern physikalisch exakt durch die Felder der atomaren Dipole aller Atome  $\circ$  in der Probe beschrieben. c) Die Probe wird wie in a) durch die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  bzw.  $\mathbf{H}_D$  beschrieben, aber in der lokalen Umgebung des betrachteten Atoms, d. h. im Innern der Lorentzkugel, werden die Dipolfelder der Nachbaratome berücksichtigt.

maren Abständen ist. Den Bereich außerhalb dieser Kugel kann man makroskopisch durch die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  bzw. das Entmagnetisierungsfeld  $\mathbf{H}_D$  beschreiben. Die Lorentzkugel muss makroskopisch klein sein, damit das evtl. inhomogene Entmagnetisierungsfeld der Probe innerhalb der Kugel als konstant angenommen werden kann.

Die Einführung der Lorentzkugel führt zu einem weiteren Feldbeitrag, was im folgenden erläutert wird. Für homogenes  $\mathbf{M}$  lässt sich das Entmagnetisierungsfeld auch durch ein Oberflächenintegral berechnen, die Magnetisierung wird durch (fiktive) magnetische Ladungen an den Grenzen der magnetisierten Bereiche ersetzt. Das Entmagnetisierungsfeld  $\mathbf{H}_D$  der Probe entsteht dann aus dem Feld der Ladungen an der äußeren Oberfläche der Probe. Damit ist aber auch klar, dass sich an der Oberfläche der Lorentzkugel ebenfalls solche Ladungen befinden müssen, da sie im Innern keine Magnetisierung trägt, aber von der magnetisierten Probe umgeben ist. Das dadurch erzeugte Feld entspricht also gerade dem einer Kugel mit negativer Magnetisierung, d. h.

$$\mathbf{H}_{\text{Lorentz}} \equiv \mathbf{h}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{M} \quad . \quad (2.24)$$

Die Kombination aus makroskopischer Beschreibung und Lorentzkugel liefert für das Beispiel oben das korrekte Ergebnis  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_{\text{Lorentz}}) = \mu_0\mathbf{H}_0(1 - 1/3\chi + 1/3\chi) = \mathbf{B}_0$ <sup>10</sup>. Damit existiert also ein Konzept, um für beliebige Proben das mikroskopische Feld, das für die NMR relevant ist, zu berechnen.

<sup>10</sup>Beachte: In der Lorentzkugel  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ !

### 2.1.3.3 Das mikroskopische Feld

Die Berechnung des Feldes innerhalb der Lorentzkugel erfordert die Superposition der als Punktdipole angenommenen atomaren Dipolmomente<sup>11</sup>. An dieser Stelle geht die Anordnung der Dipole im Raum, also das Kristallgitter, in die Bestimmung des lokalen Magnetfeldes  $\mathbf{B}_K$  ein. Durch die Kugelsymmetrie wird die Berechnung vereinfacht, und in [24] wird für diesen Beitrag der allgemeine Ausdruck  $\mathbf{h}_3 = s\mathbf{M}$  angegeben. Noch wichtiger ist allerdings die Tatsache, dass dieser Beitrag für Plätze mit kubischer Symmetrie identisch verschwindet, so dass häufig

$$\mathbf{h}_3 = s\mathbf{M} = \mathbf{0} \quad (2.25)$$

gilt. Das gilt insbesondere für monoatomare kubische Gitter (sc, bcc und fcc).

### 2.1.3.4 Die Chemische Verschiebung

Befindet sich ein Atom in einem Magnetfeld, so wird dieses durch die Elektronenhülle abgeschirmt (Lenzsche Regel), d. h. am Kernort ist das Magnetfeld i. allg. schwächer. Außerdem wird die Elektronenhülle durch das  $\mathbf{B}$ -Feld polarisiert, was ebenfalls zu einem Beitrag der Hülle zum Magnetfeld am Kernort führt. Beide Effekte hängen von der Elektronenverteilung ab und weil diese in verschiedenen chemischen Umgebungen unterschiedlich ist, wird die so verursachte Änderung der Larmorfrequenz chemische Verschiebung genannt.

Die chemischen Bindungen in Molekülen verändern die Atomhülle und damit die Resonanzfrequenz so spezifisch, dass sich daraus die Struktur eines Moleküls bzw. die jeweiligen Bindungsnachbarn erschließen lassen. Damit ergibt sich die Möglichkeit mit NMR Strukturaufklärung zu betreiben. Das ist einer der Gründe für den enormen Erfolg dieser Technik.

In Gl. 2.16 ist  $\mathbf{h}_4$  auf ein isoliertes Atom bzw. Molekül bezogen, d. h. die Abschirmung der Elektronenhülle des freien Teilchens ist bereits berücksichtigt. Die Resonanz des „nackten“ Kerns als Referenz zu verwenden ist weniger sinnvoll, weil diese nur schwer gemessen werden kann, und auch nicht notwendig<sup>12</sup>. Dagegen ist die Messung der Gasresonanz vergleichsweise einfach, und man erhält damit bei genügend geringen Dichten die chemische Verschiebung des freien Atoms bzw. Moleküls als Bezugspunkt.

Für Xenon wird die Gasresonanz oft als Referenz verwendet. Im allgemeinen spielt die chemische Verschiebung freier Atome oder Moleküle aber keine so große Rolle, da hauptsächlich in Flüssigkeiten (Lösungen) oder Festkörpern gemessen wird. Als Referenzen werden dabei für die unterschiedlichen Kerne ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) die Resonanzen bestimmter, besonders geeigneter Moleküle verwendet. Diese können der Probe beigemischt werden, so dass simultan und unter identischen Bedingungen bei jeder Messung die Verschiebungen der eigentlichen Probensubstanz und der Referenz bestimmt werden können.

<sup>11</sup>Allgemein kann es sich auch um die Dipolmomente von Molekülen handeln.

<sup>12</sup>Durch solche experimentell sehr aufwendige Messungen können allerdings die Kernmomente bestimmt werden.

Als chemische Verschiebung  $\sigma$ <sup>13</sup> wird die relative Abweichung der Resonanzfrequenz der Kerne in der Probensubstanz von der in den Referenzen bezeichnet. Sie ist unabhängig vom  $B_0$ -Feld bzw. die Änderung der Resonanzfrequenz ist proportional zur Stärke des Magnetfeldes. Da die Referenzsubstanzen stets unter exakt denselben Bedingungen wie die eigentliche Probe gemessen werden, entspricht die auf diese Weise bestimmte chemische Verschiebung  $\sigma$  dem Beitrag  $\mathbf{h}_4$  bis auf einen konstanten, von der jeweils verwendeten Referenz abhängigen Betrag  $\sigma_{\text{ref}}$ :

$$\mathbf{h}_4 = (\sigma + \sigma_{\text{ref}})\mathbf{H}_\mu \quad . \quad (2.26)$$

Die chemische Verschiebung  $\sigma$  besteht aus dem diamagnetischen Anteil  $\sigma_D$ , der durch die Abschirmung verursacht wird und das Magnetfeld abschwächt, und dem paramagnetischen Anteil  $\sigma_P$ , der durch die Polarisation hervorgerufen wird und das Magnetfeld verstärkt. Da alle anderen Beiträge  $\mathbf{h}_1$ – $\mathbf{h}_3$  bei einer Messung mit beigemischter Referenzsubstanz kompensiert werden, bezieht man üblicherweise die chemische Verschiebung direkt auf das äußere Feld und schreibt vereinfacht

$$B_K = (1 - \sigma)B_0 = (1 - \sigma_D + \sigma_P)B_0 \quad . \quad (2.27)$$

Der Variationsbereich ist je nach Element sehr unterschiedlich, für Wasserstoff liegt er bei 10 ppm, für  $^{129}\text{Xe}$  bei bis zu knapp 10000 ppm.

Ausführlichere Behandlungen der chemischen Verschiebung finden sich z. B. in den entsprechenden Abschnitten der bereits genannten Bücher von Abragam und Slichter [22, 21], die wesentlich auf der Arbeit von Ramsey [28] basieren.

**Winkelabhängigkeit** Es wurde bereits angedeutet, dass auch die chemische Verschiebung im allgemeinen kein Skalar  $\sigma$ , sondern ein Tensor  $\overleftrightarrow{\Sigma}$  ist. Er beschreibt die Änderung des lokalen Magnetfeldes am Kernort durch die Elektronenhülle eines Atoms bzw. Moleküls bezogen auf dessen Orientierung zum äußeren Magnetfeld. Analog zu Gl. 2.26 ergibt sich das lokale Magnetfeld allgemein zu

$$\mathbf{B}_K = (1 - \overleftrightarrow{\Sigma})\mathbf{B}_0 \quad (2.28)$$

und entsprechend Gl. 2.2 und 2.3 ist die Larmorfrequenz

$$\omega_L = \omega_0 + \boldsymbol{\mu} \cdot \overleftrightarrow{\Sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad . \quad (2.29)$$

Die chemische Verschiebung lässt sich nach [22] durch  $\overleftrightarrow{\Sigma} = \overleftrightarrow{\Sigma}' + \overleftrightarrow{\Sigma}''$  in den spurlosen Anteil  $\overleftrightarrow{\Sigma}'$ , d. h.  $\text{Spur } \overleftrightarrow{\Sigma}' = 0$ , der die Anisotropie wiedergibt, und den skalaren Anteil  $(\overleftrightarrow{\Sigma}'')_{mn} = \sigma \delta_{mn}$ , der die isotrope Verschiebung beschreibt, aufteilen.

In gasförmigen oder flüssigen Systemen, in denen sich die Teilchen in schneller (thermischer) Bewegung bzw. Rotation befinden, wird die chemische Verschiebung über alle Richtungen gemittelt und man beobachtet nur den isotropen Anteil, während die Anisotropie in

---

<sup>13</sup>Im allgemeinen handelt es sich natürlich auch bei der chemischen Verschiebung  $\overleftrightarrow{\Sigma}$  um eine Tensorgröße. Bei den üblichen Messungen in Flüssigkeiten oder in der Gasphase führen die Anisotropien zu Linienverbreiterungen, die Frequenzänderung gibt die isotrope chemische Verschiebung wieder.



kleinen Molekülen generell nicht beobachtet werden kann. Erst diese Mittelung macht die Strukturanalyse von Molekülen durch die Spektroskopie in Lösungen überhaupt möglich. Die Anisotropie führt jedoch zu Relaxation, also zu Linienverbreiterung.

In Festkörpern dagegen spielt die Anisotropie wegen der fehlenden Beweglichkeit eine große Rolle. Um zumindest eine gute Näherung für  $\overleftrightarrow{\Sigma}$  zu erhalten kann man jede Bindung dieses Atoms zu den Nachbaratomen oder -molekülen einzeln betrachten, addiert anschließend die chemischen Verschiebungen und erhält so die gesamte Verschiebung.

Einfach ist die Beschreibung für rotationssymmetrische Teilsysteme, d. h. wenn der Bindungspartner ein Atom oder ein lineares Molekül ist, dessen Achse in Richtung der primären Bindungsachse liegt. Dann hängt die Anisotropie nur von dem einen Winkel  $\vartheta$  zwischen der Richtung der Bindungsachse und dem  $\mathbf{B}_0$ -Feld ab, und  $\overleftrightarrow{\Sigma}'$  reduziert sich auf den Koeffizienten  $\Delta\sigma$  bzw.  $\sigma_{\text{an}}$ . Zusammen mit der isotropen Verschiebung  $\sigma_{\text{iso}}$  kann die chemische Verschiebung dieses Teilsystems mit

$$\sigma = \sigma_{\text{iso}} + \sigma_{\text{an}} \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2} = \sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{3} \quad (2.30)$$

beschrieben werden. Alternativ zu  $\sigma_{\text{iso}}$  und  $\Delta\sigma$  kann man auch die Parameter  $\sigma_{\perp}$  und  $\sigma_{\parallel}$  verwenden, die die chemische Verschiebung für die Orientierung der Bindungsachse senkrecht bzw. parallel zum Magnetfeld wiedergeben. Sie sind über die Gleichungen

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp}}{3} \quad , \quad \Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} \quad , \quad (2.31)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{3\sigma_{\text{iso}} - \Delta\sigma}{3} \quad \text{und} \quad \sigma_{\parallel} = \frac{3\sigma_{\text{iso}} + 2\Delta\sigma}{3} \quad (2.32)$$

miteinander verknüpft. Man erkennt an dem Ausdruck für  $\sigma_{\text{iso}}$  in Gl. 2.31, dass bei der Mittelung von  $\overleftrightarrow{\Sigma}$  über alle Raumrichtungen die senkrechten Stellungen der Bindungsachse doppelt so oft auftreten wie die parallele, und dass  $\Delta\sigma$  gerade den Unterschied zwischen den Extremstellungen, also die maximale Änderung der chemischen Verschiebung wiedergibt.

Gl. 2.30 lässt sich mit  $2 \cos^2 \vartheta - 1 = \cos(2\vartheta)$  auch als

$$\sigma = \frac{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}{2} + \frac{\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}}{2} \cos(2\vartheta) \quad (2.33)$$

schreiben. Der erste Summand ist hier nicht der Mittelwert der chemischen Verschiebung über alle Orientierungen im Raum, sondern der Mittelwert zwischen senkrechter und paralleler Orientierung, und der Vorfaktor der Winkelfunktion ist gerade die Hälfte der maximalen Änderung. Die Darstellung in Gl. 2.30 ist daher im allgemeinen anschaulicher.

Über den geschilderten Weg ist es möglich, auch komplexe Bindungsverhältnisse durch Zerlegen in einfache Teilsysteme bezüglich ihrer chemischen Verschiebung zu analysieren. Dafür ist die Kenntnis der Geometrie der Bindungen, d. h. Winkel und Längen, sowie der isotropen und anisotropen Werte  $\sigma_{\text{iso}}$  und  $\Delta\sigma$  notwendig. Umgekehrt lässt sich natürlich auch aus gemessenen Werten der chemischen Verschiebung die Geometrie ableiten.



### 2.1.4 Relaxation, Linienbreite und Diffusion

Da die  $T_1$ -Zeit oft deutlich länger als die  $T_2$ -Zeit ist, wird die Dämpfung des FID-Signals und damit die Breite der NMR-Linie durch die transversale Relaxation, d. h. durch die Dephasierung der Kernmomente dominiert. Dies entspricht den Lösungen 2.12 und 2.13 der Blochgleichungen. Die Breite der Linie ist dann

$$\Delta\omega = 2\pi\Delta f = 2/T_2 \quad . \quad (2.34)$$

Zwei Ursachen für die Dephasierung sind besonders wichtig und deutlich zu unterscheiden.

Die erste ist die Wechselwirkung der magnetischen Dipolmomente der Kerne untereinander. Jeder Dipol ist selbst Quelle eines Magnetfeldes, verändert damit das Feld am Kernort der Nachbaratome und somit auch deren Präzessionsfrequenz. Wegen der  $r^{-3}$ -Abhängigkeit spielen nur die nächsten Nachbarn eine Rolle. Deren i. allg. zufällige Ausrichtung ergibt lokal unterschiedliche Magnetfelder und führt damit zur Dephasierung der magnetischen Momente. Diese dipolare Relaxation ist eine Eigenschaft des Systems und die zugehörige Relaxationszeit  $T_2$  eine interessante Größe zu seiner Beschreibung. Bei Polarisationen nahe 1 ist die Ausrichtung allerdings für praktisch alle Kerne gleich, was zu schärferen Resonanzen führt<sup>14</sup>.

Die zweite Ursache für die Dephasierung sind apparativ verursachte Inhomogenitäten des Magnetfeldes, z. B. ist das Feld eines NMR-Magneten nie perfekt homogen. Ähnliche Auswirkungen hat auch die magnetische Suszeptibilität der Probe selbst, hier also des Einkristalls. Die damit verbundene Magnetisierung liefert ein zusätzliches, u. U. ebenfalls inhomogenes Feld. Alle derartigen Beiträge führen dazu, dass die experimentell beobachtete Relaxationszeit, mit der die transversale Magnetisierung abnimmt, kürzer ist als  $T_2$ , weshalb man sie mit  $T_2^*$  bezeichnet. Sie ist die Zeitkonstante, mit der das freie Induktionssignal (FID, vgl. Kap. 2.1.2) abnimmt<sup>15</sup>.

#### 2.1.4.1 Diffusion, Relaxation, Motional narrowing

Die in Gl. 2.34 beschriebene transversale Relaxation hat ihre Ursache in der statischen Wechselwirkung der Kerne mit den inhomogenen äußeren Feldern. Dies führt zu einer Verteilung der Resonanzfrequenzen im Kernspinensemble und damit zu einer (reversiblen) Dephasierung. Bewegen sich die Atome, wird aus der statischen eine zeitlich fluktuierende Wechselwirkung, da sich die Atome an unterschiedlichen Plätzen in verschiedenen Feldern befinden. Im Falle der Diffusion auf einer Oberfläche sind die Fluktuationen statistisch. Das führt zu longitudinaler und (irreversibler) transversaler Relaxation.

Aus der zeitlichen Fluktuation  $F(t)$  der Felder ergibt sich ihre spektrale Dichte  $J(\omega)$  als

---

<sup>14</sup>Dabei spielt auch noch die statistische Verteilung der Dipole selbst eine Rolle, die bei <sup>129</sup>Xe durch Anreicherung des Isotops homogenisiert werden kann

<sup>15</sup>Durch Spin-Echo und andere Techniken lassen sich jedoch die apparativen Einflüsse unterdrücken. Die Messung der *wahren* Relaxationszeit  $T_2$  ist aber trotzdem schwierig.

Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion  $g(\tau) = \langle F(t) \cdot F(t + \tau) \rangle$ :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad . \quad (2.35)$$

Im sog. BPP-Modell wird  $g(\tau) = g(0) \exp(-|\tau|/\tau_c)$  angenommen, wobei  $\tau_c = 1/g(0) \int_0^\infty g(\tau) d\tau$  die charakteristische oder Korrelationszeit der Diffusion ist. Entscheidend für die Relaxation ist die spektrale Dichte der Fluktuationen  $J(\omega_L)$  bei der Larmorfrequenz. Im BPP-Modell ergibt sie sich zu  $J(\omega_L) = g(0) 2\tau_c / (1 + (\omega_L \tau_c)^2)$ . Damit erhält man für die Spin-Gitter-Relaxationsrate

$$\alpha = 1/T_1 \sim \frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \quad . \quad (2.36)$$

Für  $\omega_L \tau_c \simeq 1$  ist die Relaxationsrate maximal.

Für die transversale Relaxation erhält man

$$\frac{1}{T_2} = g(0) \tau_c = \Delta\omega^2 \tau_c \quad , \quad (2.37)$$

wobei  $\Delta\omega$  die Linienbreite im statischen Fall ist (s. o.). Die Resonanz ist also umso schärfer, je kürzer  $\tau_c$  bzw. je schneller die Diffusion ist. Dieser Effekt wird als *motional narrowing* bezeichnet.

**Diffusionsmessung mit NMR** Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, welchen Einfluss die Diffusion der NMR-aktiven Atome auf die Relaxation hat. Umgekehrt kann man diese Effekte benutzen, um mit NMR die Diffusion zu untersuchen, indem man z. B. die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten  $1/T_1$  und  $1/T_2$  bestimmt.

Die Diffusion von Adsorbaten oder Substratatomten auf Oberflächen ist ein hoch aktuelles Forschungsgebiet. Diese Prozesse spielen beispielsweise bei der Untersuchung von Wachstumsprozessen eine große Rolle. Experimentell kann meist aber nur die Diffusion unter Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen studiert werden, weil viele Methoden nur die Beobachtung des Übergangs in das Gleichgewicht ermöglichen. Die NMR<sup>16</sup> bietet dagegen den großen Vorteil, die Diffusion auch im Gleichgewicht, d. h. ohne chemischen Gradienten, und damit unter realistischen Bedingungen untersuchen zu können.

### 2.1.5 Resonanzverschiebung durch Kernspinpolarisation

In einem paramagnetischen Material ist der Spin (selten auch der Bahndrehimpuls) der Elektronen in der Atomhülle bzw. das damit verbundene magnetische Moment die Ursache für die Suszeptibilität bzw. die Magnetisierung und das in Kap. 2.1.3 diskutierte Entmagnetisierungsfeld der Probe. Die gleichen Felder werden durch das magnetische Moment der Kerne hervorgerufen, man spricht dann von Kernparamagnetismus. Allerdings ist das magnetische Moment des Atomkerns rund drei Größenordnungen kleiner als das des Elektrons.

---

<sup>16</sup>Neuerdings auch STM, aber nur für langsame Diffusion.

Deshalb ist auch die thermische Polarisation des Kernspins klein (s. Kap. 2.1.1) und entsprechend schwach ist somit auch der Effekt. Unter normalen Umständen ist der Einfluss der Kernspinpolarisation auf die Resonanzfrequenz daher nicht messbar.

Der Effekt lässt sich aber um etwa fünf Größenordnungen verstärken, wenn man die Polarisation z. B. durch optisches Pumpen erhöht. Verwendet man dann noch ein häufig vorkommendes Isotop oder reichert man die Probe damit an, erreicht die Frequenzverschiebung Werte, die mit der heute üblichen Auflösung gut messbar sind. Natürlich spielt dabei wie in Kap. 2.1.3 gezeigt die Form und Orientierung der Probe eine Rolle.

Candela *et al.* schildern in [29] die Untersuchung von dünnen He-Filmen mit einer Polarisation von  $P_z=56\%$ . Für die durch den Kernparamagnetismus verursachte Resonanzänderung geben sie (für kleine NMR-Pulswinkel)

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = A(3\cos^2\theta - 1)\gamma/2\pi\mu_0 M \quad (2.38)$$

an. Dabei ist  $A = -1/2$  der Formfaktor für den dünnen Film und die Magnetisierung  $M = -\mu n_K P_z$  das Produkt aus magnetischem Kernmoment  $\mu$ , der Dichte der Kerne  $n_K = n\eta$ , die sich aus der Dichte  $n$  der Probe und der Häufigkeit  $\eta$  des relevanten Kerns ergibt, sowie der Polarisation  $P_z$ .  $\theta$  ist der Winkel zwischen der Symmetrieachse der Probe und dem  $\mathbf{B}_0$ -Feld und  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Kerns.  $\Delta\nu$  ist dabei unabhängig vom äußeren Magnetfeld, weil die Polarisation nicht im thermischen Gleichgewicht ist.

Die Gleichung 2.38 unterscheidet sich in der Winkelabhängigkeit von Gl. 4.9, die man für eine Probe derselben Geometrie erhält, wenn nicht die Kerne sondern die Elektronen die Quelle der Magnetisierung sind. Der Grund liegt darin, dass hier die magnetischen Kernmomente selbst an der Resonanz teilnehmen. Deshalb muss bei der Herleitung von Gl. 2.38, die in der Dissertation von Tastevin [30] dargestellt ist, die Dynamik der Magnetisierung berücksichtigt werden.

Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz lässt sich die Polarisation mit

$$P_z = \frac{2\pi}{\gamma}(\mu_0 \mu n \eta)^{-1} \frac{2}{1 - 3\cos^2(\theta)} \Delta\nu \quad (2.39)$$

bestimmen. Es sei an dieser Stelle betont, dass hiermit eine Möglichkeit besteht, die Polarisation einer Probe direkt über die Frequenzverschiebung zu messen, so dass keine zusätzlichen Vergleichsmessungen oder die Verwendung von Vergleichsmaterialien notwendig sind. Dieses Verfahren wird in Kap. 4.1 dargestellt.

## 2.2 Adsorption und Desorption

Für die Diskussion der Resultate dieser Arbeit werden einige grundlegende Kenntnisse über die Adsorption und Desorption an Festkörperoberflächen benötigt, die im folgenden kurz dargestellt werden. Für eine allgemeinere Einführung in die Aspekte der Oberflächenphysik und speziell für eine ausführliche Behandlung der Adsorption und Desorption sei an dieser Stelle auf die Lehrbücher zu diesem Thema, z. B. [31] von Zangwill verwiesen.

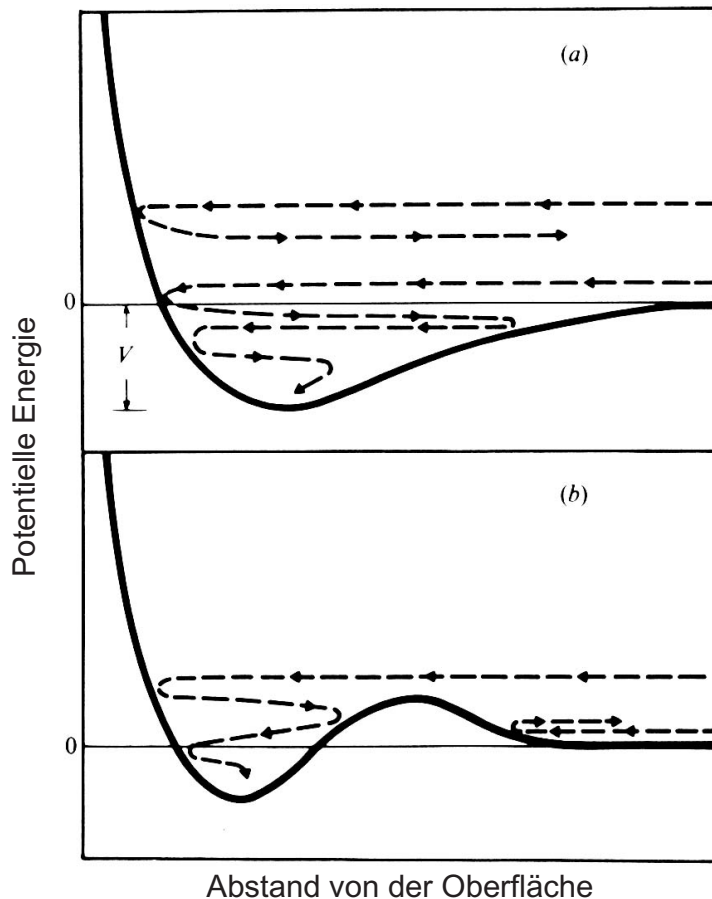


Abbildung 2.6: Illustration zum Adsorptionsprozess nach [31]. Dargestellt sind zwei einfache eindimensionale Bindungspotentiale, einmal ohne (a) und einmal mit Adsorptionsbarriere (b). Eingezeichnet sind die prinzipiell möglichen Wege der Annäherung eines Teilchens an die Oberfläche für verschiedene Energien.

### 2.2.1 Bindung an Oberflächen

Die zur Adsorption führende Wechselwirkung zwischen freien Teilchen (Atom oder Molekül) und einer Festkörperoberfläche wird durch van-der-Waals-Kräfte, chemische Wechselwirkung und/oder (teilweisen) Ladungsaustausch vermittelt. Man spricht daher auch von Physis- und Chemisorption. Das Bindungspotential entsteht aus der Überlagerung attraktiver und repulsiver Anteile, zu seiner Beschreibung werden Lennard-Jones- oder Morse-Potentiale verwendet.

Eine wichtige Eigenschaft des Bindungspotentials ist, ob es eine Barriere besitzt oder nicht, d. h. ob es ein lokales Maximum des Potentials zwischen dem Minimum des gebundenen Zustands und dem Wert für das freie Teilchen wie in Abb. 2.6 b gibt oder nicht, wie in Teil a derselben Abbildung.

### 2.2.2 Adsorption

Zur Beschreibung des Adsorptionsvorgangs betrachten wir Abb. 2.6. Teil a illustriert die Situation eines auf der Oberfläche eintreffenden Teilchens für ein einfaches Potential ohne Barriere. Teilchen mit hoher Energie werden trotz eines Energieverlusts an der Oberfläche ins Vakuum zurückreflektiert, während solche mit niedrigerer Energie an der Oberfläche gebunden werden. Für die Adsorption von Xenon ist dies die zutreffende Beschreibung.

Im unteren Diagramm b ist die Situation für ein Potential mit Adsorptionsbarriere skiz-

ziert. Hier kann es auch für Teilchen mit niedriger Energie zur Reflektion kommen, wenn sie die Barriere nicht überwinden können und daher den Bindungszustand nicht erreichen.

Eine Größe zur Beschreibung der Adsorption ist der Haftkoeffizient (auch Haftfaktor)  $s$ , der die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein eintreffendes Teilchen gebunden wird bzw. gibt  $s$  das Verhältnis der Zahl der adsorbierten zur Gesamtzahl der auftreffenden Atome an. Die Bedeckungsabhängigkeit lässt sich durch die einfache Beziehung  $s(\theta) = (1 - \theta)$  oft gut beschreiben. Das bedeutet, dass ein Teilchen auf einem unbesetzten Platz mit Wahrscheinlichkeit 1 haftet, auf einem besetzten Platz findet dagegen keine Adsorption statt. Für die Adsorption von Xenon ist  $s = \text{const.} \simeq 1$  eine noch einfachere und oft ausreichende Beschreibung, da Xenon sowohl in der ersten Lage als auch auf Xenon, d. h. in Multilagen adsorbiert. Im allgemeinen wird  $s$  auch von der Temperatur  $T$  der freien Teilchen abhängen, dieser Zusammenhang soll hier aber nicht weiter diskutiert werden.

Die Adsorptionsrate  $R_A$  lässt sich allgemein über einen thermisch aktivierten Prozess mit der Adsorptionsenergie  $E_A$ , die der Barrierenhöhe entspricht, beschreiben, d. h. sie zeigt ein Arrhenius-Verhalten. Somit erhält man mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$

$$R_A = sR_I \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.40)$$

Außerdem ist  $R_A$  proportional zur Rate  $R_I$  der eintreffenden Teilchen und dem Haftfaktor  $s$ . In vielen Fällen existiert allerdings keine Adsorptionsbarriere, z. B. wie bereits erwähnt für Xenon, so dass (Abb. 2.6 a)  $E_A = 0$  und somit für Xe  $R_A = sR_I \simeq R_I$ . Dies macht deutlich, dass für viele Systeme eine korrekte (und komplexere) Beschreibung des Haftfaktors eine wesentliche Rolle spielen kann.

### 2.2.3 Diffusion

Das Bindungspotential beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Festkörper und dem Adsorbat senkrecht zur Oberfläche. In lateraler Richtung ist das Potential in der Regel ebenfalls strukturiert. Im Endeffekt ist das Bindungspotential an bestimmten Stellen, den Bindungs- oder Adsorptionsplätzen, tiefer als an anderen, und zwischen den Minima gibt es Barrieren, die deutlich niedriger liegen als der ungebundene Zustand. Die laterale Struktur hängt nicht nur von der energetischen oder geometrischen Struktur der Oberfläche, sondern auch von dem jeweiligen Adsorbatteilchen ab.

Die in lateraler Richtung kleinere Barrierenhöhe bewirkt, dass sich thermisch angeregte Adsorbate leichter auf der Oberfläche bewegen können als von dieser weg ins Vakuum, es kommt zu Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche. Die obige Beschreibung des Potentials legt ein sog. *Hüpf-* oder Sprung-Modell nahe, bei dem sich das Teilchen durch thermische Anregung von einem Potentialminimum zum nächsten in Form eines Sprunges über die Diffusionsbarriere der Höhe  $E_{\text{Diff}}$  bewegt. Zwischen zwei Sprüngen sitzt es dann für eine mittlere Zeit  $\tau_c$  auf einem bestimmten Bindungsplatz. Das Inverse dieser Korrelationszeit,  $\Gamma_h = 1/\tau_c$ , entspricht gerade der Hüpftrate. Die Richtung des Sprunges ist zufällig, die Bewegung wird

daher *random walk* genannt.

Aus der Hüpfrate erhält man mit der mittleren Sprungweite  $l_d$  für die Diffusion im einfachsten Fall

$$D = \frac{l_d^2}{4} \Gamma_h = \frac{l_d^2}{4\tau_c} \quad . \quad (2.41)$$

Die Hüpfrate folgt für die thermisch aktivierte Diffusion einem Arrheniusgesetz, so dass man

$$D = \frac{l_d^2}{4} k_d \exp\left(\frac{-E_{\text{Diff}}}{k_B T}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{Diff}}}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

erhält;  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Der präexponentielle Faktor  $k_d$ , die sog. Versuchsfrequenz, wird mit der Oszillation des Teilchens im Potentialminimum identifiziert. Er hat typischerweise einen Wert von der Größenordnung  $10^{13}$  Hz. Der Vorfaktor  $D_0$  ergibt sich damit aus  $l_d$  und  $k_d$  zu

$$D_0 = \frac{l_d^2 k_d}{4} \approx 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s} \quad , \quad (2.43)$$

wenn man als Sprungweite einen typischen Gitterabstand von einigen Å einsetzt. Nach der Zeit  $t$  hat das Adsorbat die Strecke

$$x(t) = \sqrt{\langle x^2(t) \rangle} = \sqrt{4Dt} \quad (2.44)$$

zurückgelegt.

## 2.2.4 Desorption

Die phänomenologische Beschreibung der Desorption folgt wie die der Diffusion einem Arrheniusverhalten, da es sich wieder um einen thermisch aktivierten Prozess handelt. Diesmal ist es die Überwindung der Desorptionsbarriere  $E_D$ . Hat das Potential eine Form wie in Abb. 2.6 a, d. h. es existiert kein lokales Maximum, das höher liegt als das Potential des freien Teilchens, so entspricht  $E_D$  der Bindungsenergie. Existiert jedoch ein solches Maximum (Abb. 2.6 b), so spricht man von aktivierter Desorption und  $E_D$  ist nicht mehr gleich der Bindungsenergie.

Die Desorptionsrate  $R_D = -dn/dt$  wird proportional zur Anzahl der adsorbierten Teilchen  $n^m$  angenommen;  $m$  ist die sog. Desorptionsordnung. In ihr spiegeln sich Prozesse wieder, die zur Desorption notwendig sind. Für Atome gilt in der Regel  $m=1$ , bei der Rekombination von Molekülen wie  $\text{O}_2$  ist  $m=2$ . Ist die Desorption unabhängig von der Adsorbatmenge, z. B. bei Multilagendesorption, ist  $m=0$  <sup>17</sup>.

Daraus ergibt sich die folgende Gleichung

$$R_D = n^m k_D = n^m k_D^0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right) \quad (2.45)$$

---

<sup>17</sup>Auch nichtganzzahlige Ordnungen sind möglich.

für die Desorptionsrate.  $k_D$  heißt Geschwindigkeitskonstante. Der Vorfaktor  $k_D^0$  wird wiederum als Versuchs- bzw. Oszillationsfrequenz des Teilchens im Bindungspotential senkrecht zur Oberfläche interpretiert.

Bei Desorption erster Ordnung ( $m = 1$ ) entspricht die mittlere Verweilzeit  $\tau_{\text{res}}$  der Adsorbate auf der Oberfläche

$$\tau_{\text{res}} = \frac{1}{k_D} = k_D^0{}^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.46)$$

Damit lässt sich die Desorptionsrate auch als

$$R_D = \frac{n}{\tau_{\text{res}}} \quad (2.47)$$

ausdrücken.

# Kapitel 3

## Experiment und Apparatur

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand darin, erstmals die prinzipielle Machbarkeit *konventioneller* NMR an einem Adsorbat auf einer *Einkristalloberfläche* zu demonstrieren. An dem hierfür verwendeten System  $^{129}\text{Xe}$  auf Ir(111) konnte zum ersten Mal ein *oberflächensensitives* NMR-Signal gemessen werden.

„Konventionell“ soll dabei andeuten, dass für die Kernresonanz die in der Festkörper- und Flüssig-NMR üblichen Techniken, insbesondere die Signaldetektion mittels Induktion in einer Spule, verwendet wurden (vgl. Kap. 1). „Oberflächensensitiv“ weist darauf hin, dass sich in den Signalen die Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche (durch chemische Verschiebung, Knight shift, Relaxation etc.) widerspiegelt und somit eine neue Technik zur Untersuchung von Einkristalloberflächen entwickelt wurde.

Für dieses Vorhaben wurde die dafür konstruierte und bereits im Wesentlichen vorhandene Apparatur [32] sowie die notwendigen Verfahren weiterentwickelt. In diesem Kapitel wird die verwendete Oberfläche, die Apparatur und die prinzipielle Durchführung der NMR-Experimente beschrieben, wobei letzterem besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird und auch die wichtigsten Probleme diskutiert werden.

### 3.1 Der Iridiumkristall und die (111)-Oberfläche

Der Name des Elements Iridium kommt von griechisch *ιριδιος* (iridios), deutsch „regenbogenfarbig“, was sich aus der Vielfarbigkeit seiner Verbindungen herleitet<sup>1</sup>. Es ist das chemisch inaktivste Platinmetall und wird vor allem in Form von Legierungen insbesondere mit Platin verwendet, die sich durch große Härte und chemische Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Bekannteste Beispiele sind das Urmeter und das Urkilogramm in Sèvres, die aus einer  $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ -Legierung bestehen. Iridiumlegierungen spielen auch eine wichtige Rolle in der heterogenen Katalyse. Eine Reihe physikalischer Eigenschaften ist in Tab. 3.1 angegeben. Bemerkenswert ist, dass es (neben Osmium) das Element mit der größten Dichte ist.

Die Kristallstruktur von Iridium ist kubisch-flächenzentriert (*fcc*). Die (111)-Oberfläche ist daher hexagonal (vgl. Abb. 3.1) und sie zeigt keine Rekonstruktion, wie Chan und Mit-

---

<sup>1</sup>Die Angaben in diesem Absatz basieren auf [33].



| Eigenschaft             | Wert  |
|-------------------------|---|
| Dichte                  | 22,465 g/cm <sup>3</sup>  |
| Schmelzpunkt            | 2719 K  |
| Elektr. Widerstand      | $4,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ (273 K), $< 0,1 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ (T < 25 K) |
| Therm. Leitfähigkeit    | 1,47 W/(cm K) (300 K), 18,5 W/(cm K) (20 K)   |
| Spez. Wärmekapazität    | 0,13 J/(g K) (300 K)  |
| Kristallstruktur        | fcc   |
| Gitterkonstante         | a=3,84 Å  |
| Isotope (Kernspin)      | <sup>191</sup> Ir (3/2): 37,3 %; <sup>193</sup> Ir (3/2): 62,7 %                            |
| Kernmagnetisches Moment | $\mu(^{191}\text{Ir}) = +0,1507\mu_N$ ; $\mu(^{193}\text{Ir}) = +0,1637\mu_N$               |
| Elektronenkonfiguration | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| Magn. Suszeptibilität   | $38 \cdot 10^{-6}$ (SI)   |

Tabelle 3.1: Einige physikalische Eigenschaften von Iridium

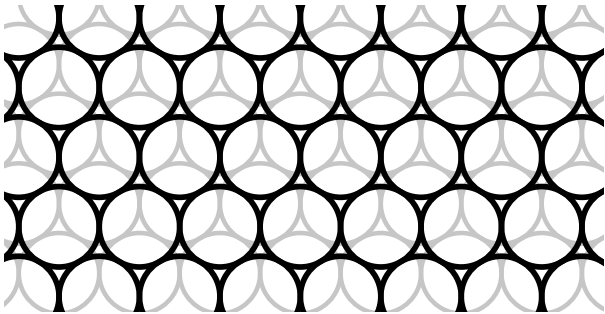


Abbildung 3.1: Das Strukturschema der Ir(111)-Oberfläche. Die 2. Lage ist grau angegeben.

arbeiter für Ir in [34] (vgl. auch [35]) zeigten und wie es allgemein für (111)-orientierte Oberflächen typisch ist [36]. Abgesehen von Stufen ist die Oberfläche also bei entsprechender Präparation atomar glatt, was für die durchgeführten NMR-Experimente wichtig ist, weil dadurch die schnelle Diffusion der Xe-Atome nicht gestört wird und die Inhomogenität der Oberfläche gering ist.

Für die Entwicklung einer neuen Methode ist es günstig, wenn das untersuchte System in der Literatur stark vertreten ist und man auf einen reichhaltigen Erfahrungsschatz zurückgreifen kann. Im Vergleich zu Ruthenium, Platin und anderen Übergangsmetallen ist dies für Iridium leider nicht der Fall. Dieser Nachteil wiegt besonders schwer, weil aufgrund der Spezialisierung und Einfachheit der hier verwendeten UHV-Apparatur (*Proof-of-principle*-Experiment) nur sehr eingeschränkte Möglichkeiten zur Charakterisierung der Oberfläche vorhanden waren. Das betrifft insbesondere die Reinigung und Präparation der Einkristalloberfläche.

Der Grund für dieses Substratmaterial liegt vor allem in der vergleichsweise niedrigen Suszeptibilität. Wie in Abb. 3.2 zu erkennen ist Iridium nur schwach paramagnetisch. Ein stark paramagnetischer Kristall würde zu großen Magnetfeld-Inhomogenitäten auf der Oberfläche führen (vgl. Kap. 2.1.3.1, 4.1.2 und 4.2), was eine Verbreiterung der gesuchten NMR-Signale nach sich ziehen würde und letztendlich ihre Messung erschwert oder evtl. sogar unmöglich

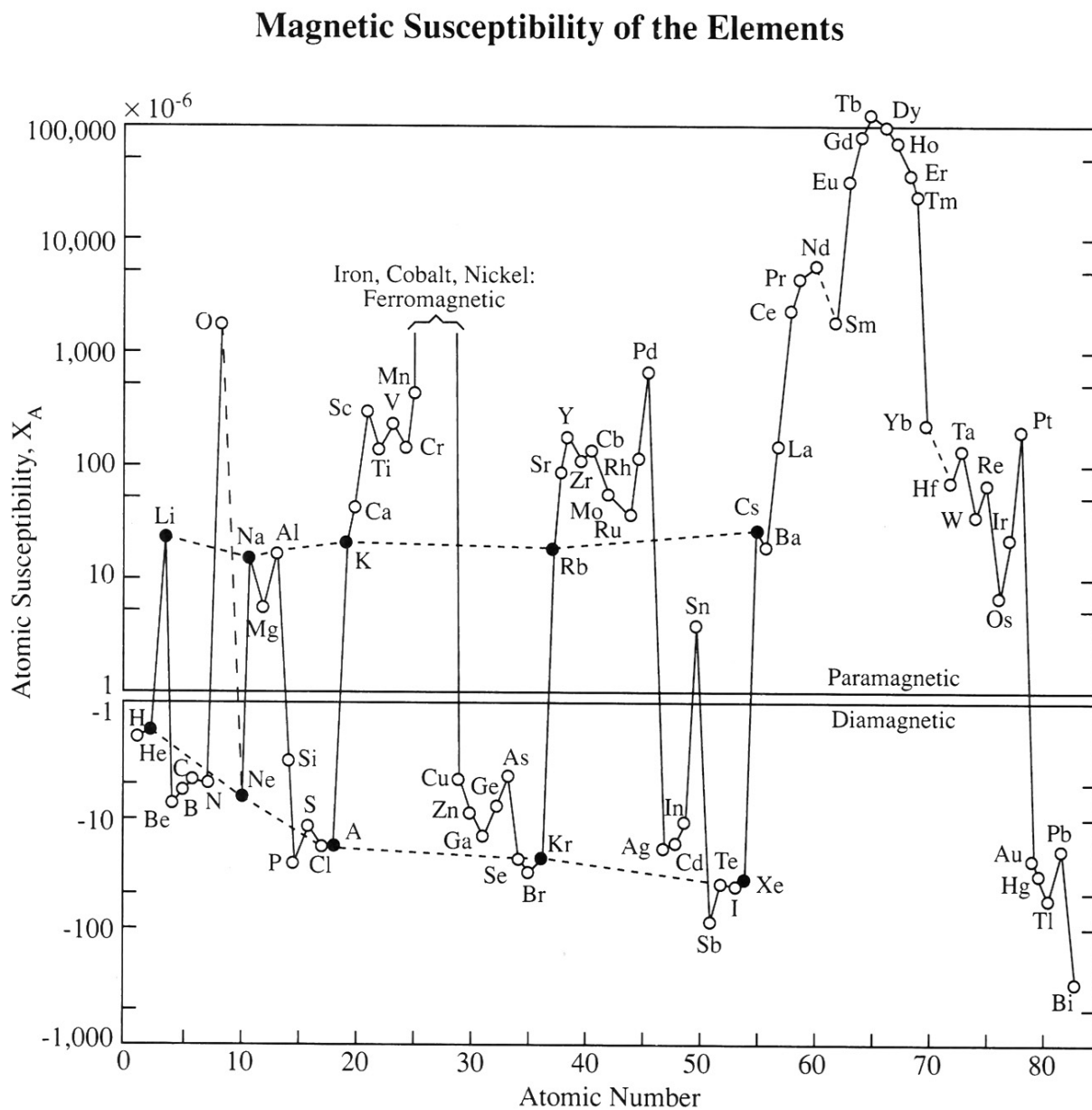


Abbildung 3.2: Die atomaren Suszeptibilitäten der Elemente bei Raumtemperatur (aus [37]).

gemacht hätte.

Der verwendete Ir-Einkristall hat eine flache zylindrische Form mit einem Durchmesser von  $10,1 \pm 0,1$  mm und einer Dicke von  $2,1 \pm 0,1$  mm. Zur einfacheren Befestigung ist er mit einer umlaufenden Ringnut versehen. Die Kristallorientierung wurde so gewählt, dass seine polierte Stirnfläche in  $\{111\}$ -Richtung orientiert ist.

## 3.2 Die Apparatur

Zur Durchführung von Untersuchungen mit konventioneller Puls-NMR auf Einkristalloberflächen musste eine Apparatur konstruiert werden, die drei Bedingungen erfüllt:

- Der Einkristall muss unter UHV-(nahen)-Bedingungen präpariert und charakterisiert werden;
- Für die NMR-Messungen muss der Kristall im UHV in einen Probenkopf gebracht werden, der sich im Spalt zwischen den Polschuhen eines starken Elektromagneten befindet;
- Das eingesetzte  $^{129}\text{Xe}$  muss unmittelbar vor der Messung höchst polarisiert (hyperpolarisiert), von anderen Gasen getrennt und dosiert in die UHV-Kammer eingelassen werden, wobei es nicht mit (auch nur schwach) ferromagnetischen Metallen, z. B. Edelstahl, in Berührung kommen darf.

Die Umsetzung führte zu einem Aufbau, der sich auf das unbedingt Notwendige beschränkt. Er gliedert sich systematisch in drei Teile, die im Labor aber zwei Einheiten bilden: Zum einen die *Polarisationsapparatur*, zum anderen die aus *UHV*- und *NMR-System* gebildete *UHV-NMR-Apparatur*. Eine umfassende Beschreibung der gesamten Apparatur enthält z.B. [38]. Einen Überblick über die gesamte Laboreinrichtung gibt Abb. 3.3.

### 3.2.1 Die Polarisationsapparatur

Die auch eigenständig nutzbare Polarisationsapparatur, in der das  $^{129}\text{Xe}$  zu fast 100% kernspinpolarisiert wird, befindet sich im Labor diagonal gegenüber dem NMR-Magneten. Sie besteht aus dem Lasersystem (Spectra-Physics 3900S TiSa-Laser, Leistung 3 W, gepumpt von Spectra-Physics 2080-15s  $\text{Ar}^+$ -Laser, Leistung 14 W) für das optische Pumpen<sup>2</sup>, einer Vakuumapparatur mit der geheizten Pumpzelle und einem Gasmischsystem sowie einem Helmholtz-Spulenpaar für das beim optischen Pumpen benötigte Magnetfeld. Weitere Einzelheiten zu dieser Apparatur finden sich in [13, 39].

Ihre Anbindung an die mehrere Meter entfernte UHV-NMR-Apparatur konnte relativ einfach durch einen langen PTFA-Schlauch realisiert werden. Durch diesen kann das polari-

---

<sup>2</sup>Das Lasersystem befindet sich in einem Nachbarraum, der Laserstrahl wird durch ein Loch in der Wand zur Polarisations-Apparatur geführt.

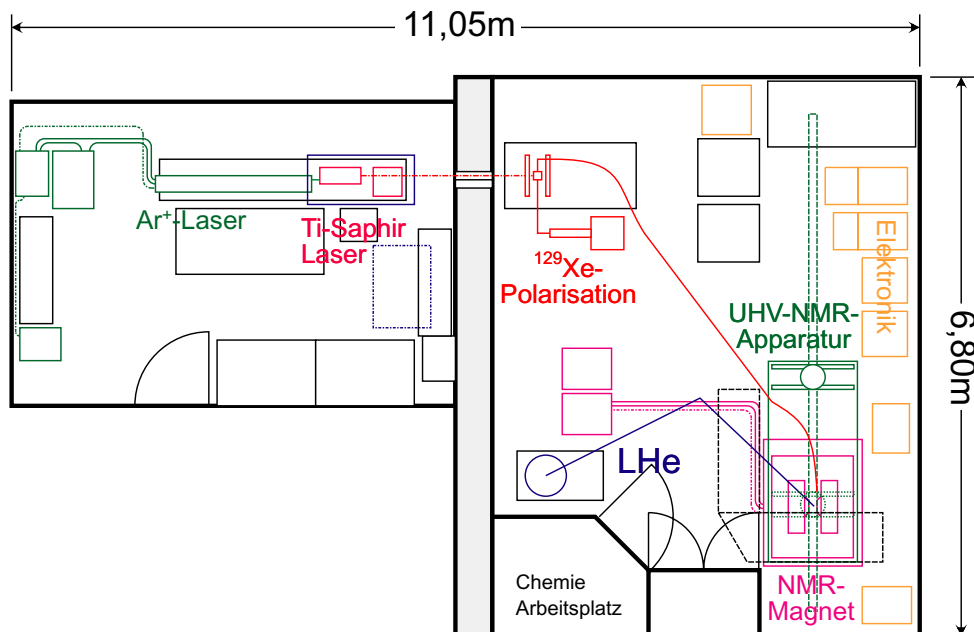


Abbildung 3.3: Der Grundriss der Laborräume mit schematischer Darstellung der experimentellen Einrichtung.

sierte Gas ohne Verluste in eine Glasapparatur (vgl. Abb. 3.5) transferiert werden, die sich am Bodenflansch der UHV-Kammer befindet.

Diese Glasapparatur (Louwers (NL), Sonderanfertigung) besteht im Wesentlichen aus einer Kühlfalle und vier Viton-gedichteten Glasventilen, mit denen der Einlass des  $^{129}\text{Xe}$  in das UHV und die anderen Funktionen gesteuert werden. Die Konstruktion wurde so ausgelegt, dass zwischen der Außenluft und dem UHV immer differentiell gepumpt wird um das UHV möglichst wenig zu beeinträchtigen. Hierfür und zum Evakuieren wird eine Turbopumpe (Pfeiffer TMU 065 Turbodragpumpe) verwendet.

Während der NMR-Messungen befindet sich die Glasapparatur im Spalt zwischen den Polschuhen des Elektromagneten. Direkt neben dem NMR-Probenkopf wird das Xenon in der Kühlfalle ausgefroren und kann kurze Zeit gespeichert werden, bevor es in das UHV und dort auf die Kristalloberfläche gelangt. In dieser Zeit können das Quenchgas sowie Verunreinigungen, die evtl. aus dem Schlauch mitgeführt werden, abgepumpt werden. Die Kühlfalle ist von einem Dewargefäß umgeben, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Zur Dosierung wird der Dampfdruck des  $^{129}\text{Xe}$  genutzt. Diesem wichtigen Thema widmet sich ausführlich Kap. 3.3.4.

Die experimentelle Durchführung des optischen Pumpens ist in Kap. 3.3.3 behandelt.

### 3.2.2 Die UHV-NMR-Apparatur

Der zweite Teil der Apparatur wird von dem NMR-Magneten und der UHV-Apparatur dominiert, die durch ein Gestell miteinander zu einer Anlage kombiniert sind. Dieser Aufbau ist in Abb. 3.4 skizziert.

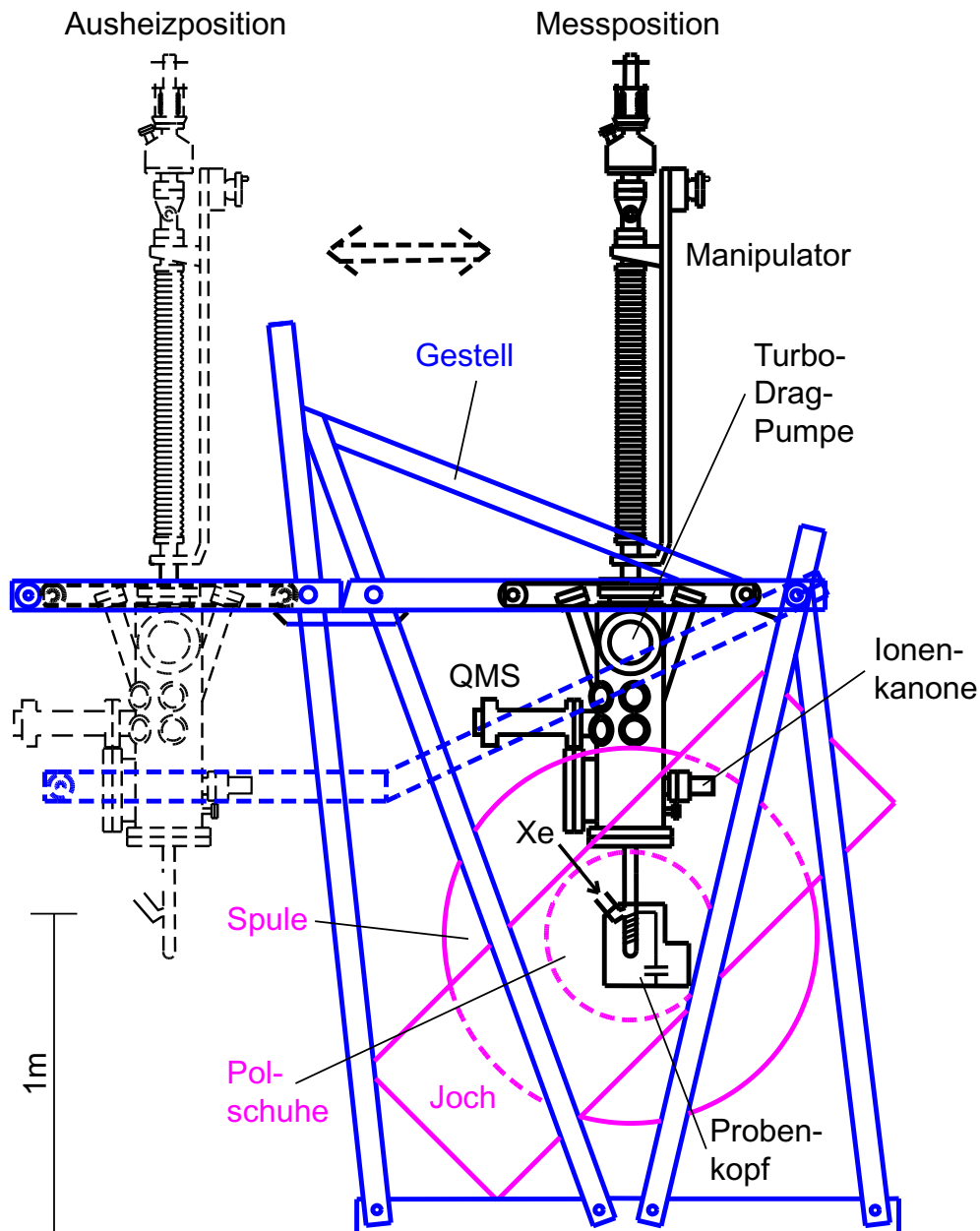


Abbildung 3.4: Skizze der UHV-NMR-Apparatur. Dargestellt ist der NMR-Elektromagnet, das ihn umgebende Gestell und vereinfacht die darin aufgehängte UHV-NMR-Apparatur. In gestrichelter Darstellung ist zum einen die Ausheizposition (UHV-Apparatur) und zum anderen die abgesenkte Stellung zum Ausbau des Manipulators (nur Gestell) gezeigt.

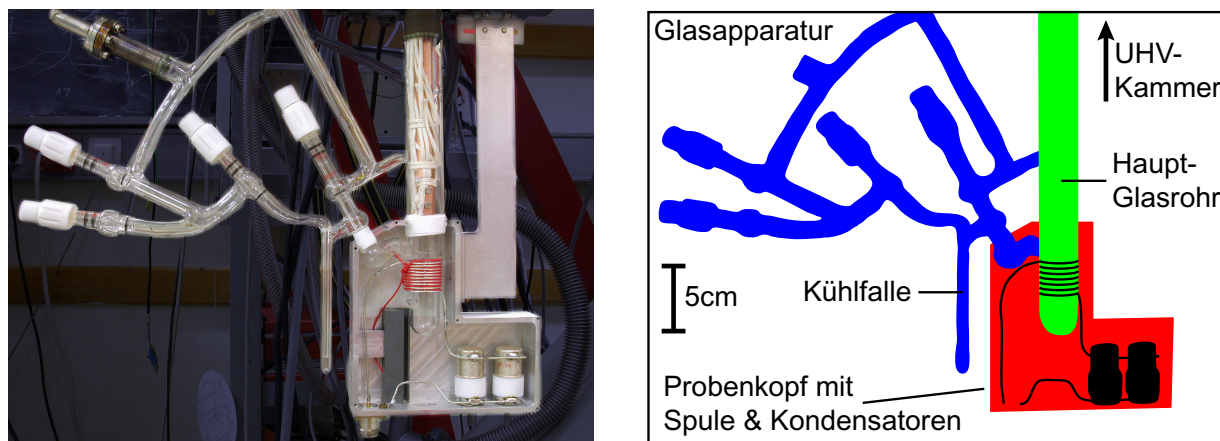


Abbildung 3.5: Der NMR-Probenkopf und die Glasapparatur zur Speicherung, Trennung und Dosierung des polarisierten  $^{129}\text{Xe}$ .

### 3.2.2.1 Das NMR-System

**NMR-Probenkopf, Magnet und Feldstabilisierung** Ein zentraler Teil des NMR-Systems ist der Probenkopf, der die HF-Spule und Abstimmkondensatoren enthält (s. Abb. 3.5). Er ist am unteren Ende des Hauptglasrohres der Glasapparatur (s. Kap. 3.2.1) angebracht, wobei die Spule direkt um dieses Glasrohr gewickelt ist. Sie wird sowohl für das Einstrahlen der HF-Pulse als auch für die Detektion der NMR-Signale genutzt.

Damit sich die Spule exakt in der Mitte der Polschuhe befindet, wo das Magnetfeld ausreichend homogen ist, muss die gesamte UHV-Apparatur entsprechend über bzw. in dem Elektromagneten (Varian V7405, Teil eines Varian XL100 Spektrometers) positioniert werden. Die Stärke des Magnetfeldes beträgt knapp 2 T, die Resonanzfrequenz von  $^{129}\text{Xe}$  liegt damit bei etwa 23,275 MHz. Stabilisiert wird das Magnetfeld durch Vergleich der NMR-Frequenz einer Wasserprobe (CERN-EP NMR-Magnetometer 9289), die sich in der Nähe des Probenkopfes befindet, mit einem hoch stabilen Frequenzgenerator (Rohde & Schwarz SMK). Aus der Abweichung wird ein Regelsignal gewonnen, das in das Netzteil des NMR-Magneten eingespeist wird.

Die besonders gut stabilisierte, interne 10 MHz-Referenz dieses Frequenzgenerators dient auch als Frequenzstandard für einen zweiten Frequenzgenerator, der für die NMR-Puls-Erzeugung und Signaldetektion der Oberflächen-NMR-Experimente verwendet wird. Damit ist das gesamte Experiment an eine Zeitbasis gekoppelt.

Der Kristall wird von oben in das Hauptglasrohr eingeführt, bis er sich genau in der Mitte der Spule befindet. Der Einlass des Xenons erfolgt durch ein kleines Loch im Glasrohr, dass sich frontal vor dem Kristall innerhalb der Spule befindet, so dass das Gas direkt auf die Oberfläche trifft und ein möglichst großer Anteil dort adsorbiert.

**Das NMR-System** Zur Pulserzeugung und Signaldetektion werden ein einfaches Spektrometer (u-soft NMR 8-32), das über einen PC programmiert wird, eine Referenzquelle (HP 8648A, Frequenzstandard: Rohde & Schwarz SMK) für die Hochfrequenz, ein Linear-

verstärker (dressler LPPA 13010, Pulsleistung 1 kW), ein  $\lambda/4$ -Netzwerk (Eigenbau) und eine A/D-Wandlerkarte (Spectrum MI.3110) eingesetzt. Näheres zu verwendeten Pulssequenzen, zur Datenaufnahme und -auswertung ist in den Abschnitten 3.3.5 und 3.3.6 zu finden.

Da sich die Spule direkt unter der Öffnung für das Glasrohr befindet, werden hochfrequente Störfelder nur schlecht abgeschirmt, und zusätzlich werden durch die metallische Aufhängung und die Thermodrähte HF-Störungen in die Spule eingekoppelt. Ein Teil des möglichen Induktionssignals geht darüberhinaus verloren, weil die Spule relativ groß ist im Vergleich zu den Abmessungen der Kristalloberfläche. Die Behebung dieser Nachteile ist nur mit großem Aufwand und teilweise neuen Komplikationen möglich, weshalb sie bislang in Kauf genommen wurden.

### 3.2.2.2 Das UHV-System

Das UHV-System stellt eine einfache Apparatur für Oberflächenuntersuchungen dar. Ihre Konstruktion wurde durch zwei wesentliche Bedingungen geprägt: i) Sie muss nahe an den Polschuhen und damit innerhalb des Jochs des Elektromagneten positioniert werden können, und ii) muss sie im laufenden Betrieb aus dem Magneten bewegt werden können um den Manipulator ausbauen und die Kammer ausheizen zu können. Der daraus resultierende Aufbau ist in Abb. 3.4 gezeigt.

**Kammer und Geräteinventar** Die Kammer muss direkt oberhalb der Polschuhe in dem Joch des Elektromagneten positioniert werden um mit dem Bodenflansch so nah wie möglich an das Zentrum der Polschuhe zu kommen. Dazu musste eine relativ lange, schmale Form gewählt werden. Wegen der stark eingeschränkten Platzverhältnisse im Joch bietet sie nur wenige Möglichkeiten für den Einbau von Geräten. Daher umfasst das Inventar derzeit lediglich eine Ionenröhre zur Druckmessung (Granville-Phillips 307, Röhre GP 274 023), eine Ionenkanone (Specs IQE 11/35) zum Sputtern der Oberfläche und ein Massenspektrometer (QMS, UTI 100C) zur Restgasanalyse und für thermische Desorptionsspektroskopie (TDS). Über ein Feindosierventil und ein Gaseinlasssystem können bis zu vier verschiedene Gase eingelassen werden. Verwendet wurden Xe, CO, O<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in Gasdruckdosen von Messer Griesheim bzw. Linde in den Reinheiten 4.0, 4.7, 4.8 bzw. 2.8. Über ein weiteres Ventil kann Argon (Messer Griesheim, 6.0) als Sputtergas eingelassen werden. Damit sind die grundlegenden Möglichkeiten zur Präparation der Oberfläche gegeben, die Analyse und Charakterisierung ist aber nur sehr eingeschränkt durch TDS möglich.

Theoretisch besteht die Möglichkeit, ein weiteres Gerät, z.B. für LEED bzw. AES zur genaueren Charakterisierung der Oberfläche, einzubauen. Die UHV-Kammer befindet sich aber so nah am Elektromagneten, dass alle Geräte durch das Streufeld gestört werden und nicht verwendet werden können, wenn der Magnet in Betrieb ist. Dieses würde ganz besonders für ein LEED/AES gelten, da der Flansch dafür den Polschuhen am nächsten kommt und eine dauerhafte Beschädigung eines Gerätes an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden kann.



**Aufhängung der Apparatur** Die UHV-Kammer hängt in einem Wagen, mit dem sie im laufenden Betrieb aus dem Elektromagneten herausgefahren werden kann. Der Fahrweg beträgt rund 1,5 m. Der Wagen läuft in einem Rahmen, der in einer Höhe von 1,8 m über und vor dem Magneten in einem Gestell aufgehängt ist, das um den Magneten herum aufgebaut ist. Der Rahmen kann hydraulisch ca. 50 cm abgesenkt werden. Da er dabei schräg gestellt wird, ist außerdem der vordere Bereich des Rahmens hochklappbar, so dass die UHV-Apparatur auch im abgesenkten Zustand senkrecht steht. In der nicht abgesenkten Stellung vor dem Magneten kann sie außerdem ausgeheizt werden, was sonst nicht möglich wäre, da der Magnet durch die hohen Temperaturen irreparabel beschädigt würde. Für das Ausheizen wird die UHV-Apparatur innerhalb des Gestells vollständig mit einer Ausheizhaube umhüllt.

Ein Nebeneffekt dieser aufwendigen Konstruktion ist, dass der Magnet auch für NMR-Experimente mit anderen Aufbauten, z.B. für Gas- oder Flüssigkeitsmessungen, zugänglich gemacht werden kann. Dies wird für Testexperimente, z. B. Stabilitätstest der NMR-Anlage, oder für Kalibriermessungen an Xe-Gas genutzt.

**Manipulator** Trotz der Anpassung der Kammerform an die Gegebenheiten des Magneten ist ein sehr langer, frei hängender z-Manipulator mit einem Fahrweg von 60 cm notwendig um den Kristall von der UHV-Kammer bis in die NMR-Spule zu bewegen. Der insgesamt knapp 2 m lange Manipulator ist oben auf die Kammer aufgesetzt, wodurch die gesamte Apparatur eine Höhe von über 4 m erreicht. Um ihn mit Hilfe eines unter der Decke montierten Laufkatzenkrans auszubauen muss daher die ganze UHV-Apparatur abgesenkt werden.

Die gesamte Versorgung des Manipulators z. B. mit Heizstrom für die Kristallheizung oder flüssigem Helium zur Kühlung erfolgt von oben und muss sich dem Fahrweg anpassen. Die Heliumkanne steht deshalb auf einem Hubwagen und wird samt Heber mitbewegt, wenn der Kristall größere Strecken verfahren wird.

**Kristallaufhängung** Der in Kap. 3.1 beschriebene Ir-Kristall befindet sich am unteren Ende des hängenden Manipulators in einer einfachen, vom Prinzip her für Oberflächenuntersuchungen typischen Halterung, die in Abb. 3.6 schematisch dargestellt ist. Er klemmt zwischen zwei langen Haltedrähten, von denen der eine aus Wolfram besteht und vor allem der Kühlung dient, während der andere aus einer Legierung (W/Re26) besteht und durch seinen höheren elektrischen Widerstand auch bei tiefsten Temperaturen die Heizung mittels Stromdurchfluß ermöglicht. Beide Drähte sind über Kupferbacken am Manipulator befestigt, dazwischen befinden sich Saphirscheiben, die elektrische Isolation mit guter thermischer Leitfähigkeit verbinden. Der Manipulator wird als Durchflussskryostat mit flüssigem Helium gekühlt, wodurch der Kristall auf Temperaturen unter 20 K abgekühlt werden kann. Zur Temperaturmessung ist auf die Rückseite des Kristalls ein in Tantalfolie eingeschlagenes Thermoelement (Typ E, Drahtdurchmesser 0,075 mm) angepunktet. Ein weiteres Thermoelement befindet sich an den Kupferbacken.

Die Kristallheizung erfolgt über zwei Gleichstromnetzteile (FuG, Heinzinger), die bis zu 40 A liefern können, was für Heizraten bis 10 K/s und Temperaturen von über 1150 K aus-



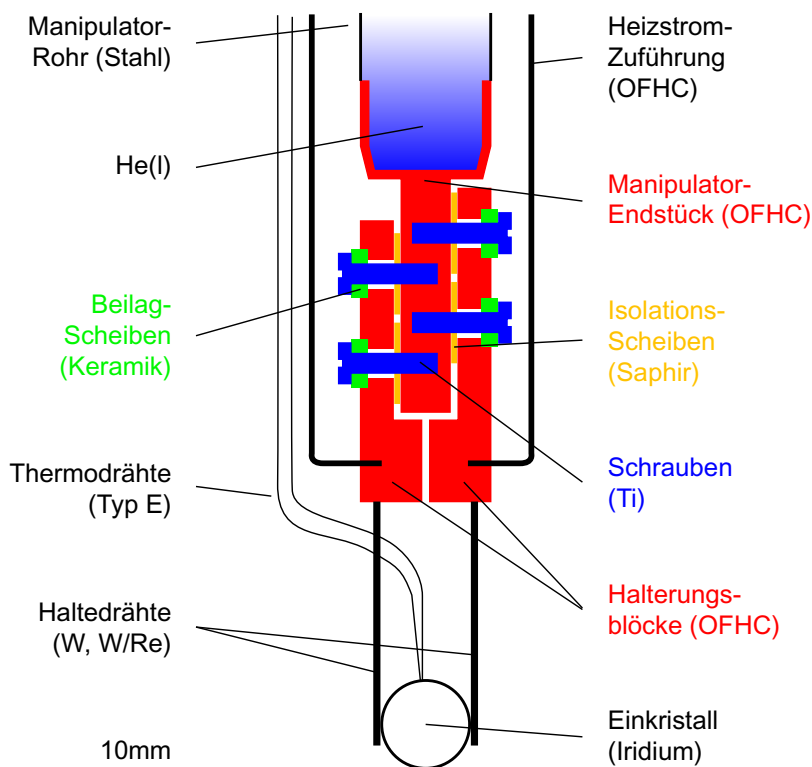


Abbildung 3.6: Schema der Probenhalterung für den Ir(111)-Kristall.

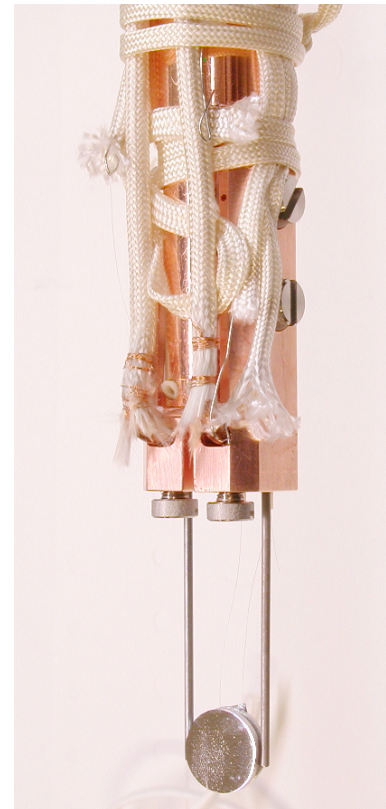


Abbildung 3.7: Foto der Probenhalterung mit dem Ir(111)-Kristall.

reicht. Sie werden über einen PID-Regler (Newport iSeries i/32) geregelt. Der Heizstrom fließt durch die beiden Haltedrähte und den Kristall und erwärmt dabei den W/Re-Haltedraht aufgrund seines ohmschen Widerstandes. Die absolute Temperaturgenauigkeit kann über TPD-Spektren kalibriert werden und liegt im Bereich weniger Kelvin, die Reproduzierbarkeit und Abweichungen während der Messung sind besser als 1 K, meistens besser als 0,5 K. Da der Heizstrom die Homogenität des Magnetfeldes beeinträchtigen würde, wird er für die NMR-Messung kurzzeitig durch einen Chopper unterbrochen (vgl. hierzu auch Kap. 3.4).

**Vakuum** Zur Aufrechterhaltung des Ultrahochvakuums in der Kammer ist eine Turbo- dragpumpe (Pfeiffer TPU 180H) vorhanden, zur Evakuierung der Glasapparatur und des Gaseinlasssystems wird eine zweite, kleinere Turbodragpumpe (Pfeiffer TMU 065) eingesetzt. Für das Vorvakuum steht eine Drehschieberpumpe zur Verfügung. Das Vakuum in der Kammer erreichte Drücke unter  $10^{-9}$  mbar. Der Druck sinkt nochmals deutlich ab, wenn der Manipulator mit flüssigem Helium gekühlt wird und dadurch als zusätzliche Kryopumpe wirkt. Auf diese Weise lag der Basisdruck bei etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Eine ausführliche Beschreibung der UHV-Apparatur findet sich in [32], die Erweiterung um die Flüssig-Helium-Kühlung ist in [14] dargestellt.

### 3.3 Durchführung der $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Experimente

Die Durchführung der NMR-Messungen wurde maßgeblich durch das Sensitivitätsproblem bestimmt. Wie in [11] dargelegt, wurde durch den Einsatz von hyperpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  mit einer Polarisierung von 40 % zwar eine Nachweisempfindlichkeit im Monolagenbereich erreicht, um aber ein unbekanntes Signal zu finden ist ein S/N-Verhältnis von mindestens 10 notwendig, was nur durch Signalakkumulation über wenigstens einige hundert Messungen zu erreichen ist. Als zentrales Problem ergibt sich dabei eine geeignete Dosierung des polarisierten Xenons.

Im folgenden Abschnitt ist eine kurze Übersicht über alle Aspekte bei der Durchführung der NMR-Experimente gegeben. In den weiteren Abschnitten wird dann detaillierter auf die Oberflächenpräparation, die Polarisierung des  $^{129}\text{Xe}$ , die Dosierung, die verwendeten NMR-Pulssequenzen sowie die Datenaufnahme und -auswertung eingegangen.

#### 3.3.1 Übersicht

Die grundlegende Idee zur Durchführung der NMR-Experimente ist, auf der Einkristalloberfläche eine Monolage hoch polarisiertes  $^{129}\text{Xe}$  zu adsorbieren und daran eine NMR-Messung vorzunehmen. Ein Problem dabei ist, dass die Präparation einer Xe-Monolage zumindest einige Sekunden dauert, die  $T_1$ -Zeit aber je nach Oberfläche deutlich kürzer sein kann, so dass die Polarisierung schon vor der Messung vollständig relaxiert wäre.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Notwendigkeit mehrere hundert Messungen durchzuführen um eine ausreichende Signalstärke zu erzielen. Nach jeder Messung ist die Polarisierung zerstört und das Adsorbat muss ausgetauscht werden. Dafür muss der Kristall erwärmt und wieder abgekühlt, evtl. auch noch gereinigt werden. Auch bei einer automatisierten Durchführung von solchen Einzelmessungen würde daher das ganze Experiment viel zu lange dauern.

Um die genannten und weitere Probleme zu umgehen, wurde ein Schema zur kontinuierlichen Durchführung der NMR-Messungen entwickelt, das auf einem in Abb. 3.8 illustrierten, stetigen, dynamischen Austausch der adsorbierten Xenonatome beruht:

- Vor der Messung wird eine kleine Menge  $^{129}\text{Xe}$  polarisiert und in der Kühlfalle gespeichert. Parallel dazu wird der Kristall gereinigt und präpariert.
- Das polarisierte Xenon wird kontinuierlich in die UHV-Apparatur eingelassen. Dadurch stehen mehrere Minuten Messzeit zur Verfügung, bevor das Xenon aufgebraucht ist.
- Der Kristall wird auf eine konstante Temperatur geheizt, die so gewählt wird, dass sie jeweils im Bereich des TPD-Peaks der ersten Xe-Lage liegt. Dadurch beträgt die mittlere Aufenthaltszeit der auf der Oberfläche adsorbierten Xe-Atome zwischen ca. 0,1 und einigen Sekunden und es findet ein kontinuierlicher Austausch statt.

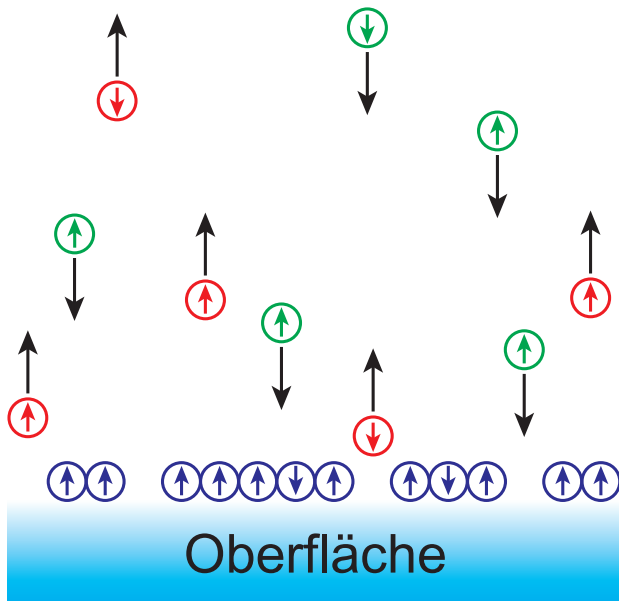


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des dynamischen Austausches der adsorbierten Xenon-Atome auf der Oberfläche

- In regelmäßigen Abständen, die typischerweise zwischen 0,1 und 1 s betragen, werden an den adsorbierten Xenon-Atomen NMR-Messungen vorgenommen. Der Abstand wird so gewählt, dass in den Pausen die durch den HF-Puls depolarisierten Atome möglichst vollständig gegen polarisierte ausgetauscht werden.

Mit dieser Methode können innerhalb weniger Minuten mehrere hundert bis tausend Spektren aufgenommen werden, die aufsummiert ein gut erkennbares Signal ergeben können. In dem Signal sind nur die adsorbierten Atome sichtbar, da die Aufenthaltszeit im Bereich der HF-Spule für Xenon in der Gasphase viel zu kurz ist. Das Verfahren profitiert außerdem davon, dass die adsorbierten Atome schnell auf der Oberfläche diffundieren, da sie thermisch hoch angeregt sind. Dadurch tritt sog. *motional narrowing* (Kap. 2.1.4.1) auf, durch das die NMR-Linien schmal und somit besser messbar werden.

Für die gesamte Dauer der Messung müssen sowohl der Xenonfluss als auch die Kristalltemperatur ausreichend konstant gehalten werden um einen gleichmäßigen Austausch der Atome auf der Oberfläche und eine konstante Bedeckung zu gewährleisten.

Dadurch ergeben sich die beiden vorrangigen Aufgaben:

1. Konstante, reproduzierbare Dosierung des Xenons und
2. exakte Temperaturmessung und genau kontrollierbare Heizung des Kristalls.

### 3.3.2 Präparation der Oberfläche

Wichtigste Vorbedingung für die Untersuchung von Einkristalloberflächen ist deren Sauberkeit. Auch unter sehr guten UHV-Bedingungen sammeln sich auf der Oberfläche innerhalb von wenigen Stunden aus dem Restgas Verunreinigungen an, die zu Verfälschungen der Ergebnisse führen und die regelmäßige Wiederholung einer Reinigungsprozedur notwendig machen. In der hier verwendeten Apparatur waren die Bedingungen leider nicht optimal,

der Basisdruck betrug minimal  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Dies liegt etwa eine Größenordnung über dem heute in der Oberflächenforschung üblichen Basisdruck, d. h. die Oberfläche wird zehnmal schneller verunreinigt.

Neben der Reinigung umfasst die Präparation aber auch die Belegung der Oberfläche mit einer monoatomaren bzw. -molekularen Schicht verschiedener Atome bzw. Moleküle um anschließend auf dem damit bedeckten Metallkristall NMR-Experimente durchzuführen und so die chemische und elektronische Umgebung der adsorbierten Xenonatome zu variieren. Diese Vorbelegung geschieht nach der Reinigung und je nach gewähltem Adsorbat unter verschiedenen Bedingungen. Die genaue Durchführung wird im Zusammenhang mit der Präsentation der dazugehörigen Ergebnisse in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben.

Für die Oberflächenpräparation stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, die in erster Linie der Reinigung dienen:

- Sputtern, d. h. Beschuss der Oberfläche mit Ar-Ionen mit einer Energie von einigen keV um darauf haftende Verunreinigungen zu entfernen;
- Heizen des Kristalls um
  - Verunreinigungen durch thermische Desorption von der Oberfläche zu lösen;
  - Verunreinigungen aus dem Volumen an die Oberfläche zu bringen um sie dann entfernen zu können;
  - Oberflächendefekte, die z. B. durch das Sputtern entstehen, auszuheilen;
- Oxidative Reinigung durch Glühen des Kristalls in Sauerstoff, um in erster Linie Kohlenstoff in Form von CO zu entfernen, da sich dieses im Gegensatz zu C leichter desorbieren lässt;
- Einlass verschiedener Gase ( $O_2$ , CO,  $C_2H_4$ , Xe) um die Oberfläche zu untersuchen bzw. zu modifizieren.

Die Kontrolle erfolgte im Rahmen dieser Arbeit allein durch thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), da kein weiteres Verfahren zur Verfügung stand. Die Desorption von Xenon wurde dabei als Referenz verwendet, soweit dies möglich war.

### 3.3.3 Optisches Pumpen

Die Präparation der Oberfläche endet mit dem Abkühlen des Kristalls, das mehrere Minuten in Anspruch nimmt. In dieser Zeit wird die Polarisationszelle befüllt, die Kernspinpolarisierung des Xenons gestartet und alle Vorbereitungen für den Transfer in die Kühlfalle getroffen um nach Erreichen der gewünschten Temperatur sofort mit den NMR-Messungen beginnen zu können, ohne dass die Oberfläche längere Zeit im kalten Zustand durch das Restgas verunreinigt wird.

Die Polarisationszelle wird die ganze Zeit über auf etwa  $112^\circ\text{C}$  geheizt, um einen Rubidiumdampfdruck von etwa  $10^{-5}\text{ mbar}$  aufrecht zu erhalten, und durch den Laser mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt, womit das Leuchtelektron des Rubidiums optisch gepumpt wird. Für die physikalischen Grundlagen des optischen Pumpens sei hier auf Lehrbücher zur Atomphysik verwiesen, z. B. Bransden und Joachain [40]. Für eine ausführliche Beschreibung des optischen Pumpens von Edelgasen mit Hilfe von Alkaliatomen sei auf die Artikel von Happer et al. [41], Happer [42] sowie Walker und Happer [43] verwiesen.

Das Befüllen der Zelle nimmt mehrere Minuten in Anspruch, da sich das Xenon und der Stickstoff in den engen Rohrleitungen der Apparatur nicht mischen lassen und die beiden Gase bei jeder Füllung einzeln eingelassen werden müssen. Um das teure, angereicherte Xenon möglichst sparsam zu verwenden, wird die Zelle zuerst mit etwa 5 mbar gefüllt und anschließend 100 mbar Stickstoff eingelassen. Der Stickstoff strömt dabei durch die mit Xenon gefüllten Leitungen und befördert dieses mit in die Zelle. Auf diese Weise erhält man effektiv etwa eine Verdopplung der Xenonmenge in der Zelle, d. h. bei Füllung mit etwa 5 mbar entspricht der tatsächliche Partialdruck in der Zelle einer Füllung von etwa 11 mbar (vgl. Kap. 3.3.4.1).

Anschließend wird das Ventil an der Polarisationszelle geschlossen und das Magnetfeld eingeschaltet. Nach etwa einer Minute hat sich die maximale Kernspinpolarisation des Xenons eingestellt. In diesem Zustand kann die Apparatur praktisch beliebig lange verbleiben, bis die UHV-NMR-Apparatur für die Messung bereit ist.

Vor dem Transfer wird der Verbindungsschlauch mehrfach mit Stickstoff gespült, um eventuell vorhandene Verunreinigungen (Luft, Wasser) zu minimieren. Dann wird die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Ventile an der Glasapparatur werden so gestellt, dass jetzt der Weg von der Polarisationszelle durch den Transferschlauch durch die Kühlfalle hindurch gepumpt wird. Der Druck in der Leitung über der Polarisationszelle beträgt dann etwa ein Millibar. Um das polarisierte Xenon zu transferieren wird zunächst das Ventil an der Zelle geöffnet und das Gas darin entspannt sich in den Schlauch. Damit es möglichst schnell in die Kühlfalle gelangt, wird der Schlauch danach mit etwa 150 mbar Stickstoff durchgespült.

Nach dem Transfer des polarisierten Xenons in die Kühlfalle friert es dort aus und der beigemischte Stickstoff kann abgepumpt werden. Außerdem werden evtl. aus dem Transferschlauch mitgeführte Verunreinigungen größtenteils abgepumpt oder ausgefroren. Der ganze Vorgang dauert nur wenige Sekunden.

Während anschließend das  $^{129}\text{Xe}$  in die UHV-Apparatur eingelassen wird, gelangen trotzdem außer Xenon auch kleine Mengen anderer Stoffe (hauptsächlich  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , in geringen Mengen  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$  [17]) in die Apparatur. Dies liegt an der niedrigen Pumpleistung in der Glasapparatur. Die Mengen dürften äußerst gering sein, solange die Kühlfalle mit  $\text{LN}_2$  gekühlt wird<sup>3</sup>. Das ändert sich aber, wenn die Kühlfalle auftaut während das Ventil zum UHV geöffnet ist. Es ist daher wichtig das Ventil rechtzeitig zu schließen oder die Kühl-

---

<sup>3</sup>Die Messungen in [17] wurden alle bei ungekühlter Kühlfalle durchgeführt.

falle ständig zu kühlen um die Kristalloberfläche soweit wie möglich vor Verunreinigung zu schützen. Bei Verwendung der pulsartigen Dosierung (vgl. Kap. 3.3.4.3) ist das natürlich nicht möglich, wodurch diese Methode für Oberflächenexperimente eher ungeeignet ist.

### 3.3.4 Dosierung des polarisierten $^{129}\text{Xe}$

Um das kernspinpolarisierte Xenon nach dem Ausfrieren in der Kühlfalle gezielt für NMR-Experimente zu nutzen muss es dosiert in die UHV-Kammer eingelassen werden. Üblicherweise werden Gase mit speziellen Feindosierventilen eingelassen, die eine exakte Einstellung des Partialdruckes zulassen. Diese Feindosierventile können aber nicht zur Dosierung von polarisiertem Xenon verwendet werden, da sie — wie in der UHV-Technik üblich — aus Edelstahl bestehen und das Xenon bei Kontakt damit depolarisiert wird. Daher besteht auch der gesamte Teil der UHV-Apparatur, den das Xenon durchläuft, aus Glas, Teflon und Viton.

Für die Dosierung wird deshalb der Dampfdruck des Xenons ausgenutzt, der bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff eine geeignete Größe hat, so dass ein einfaches Glasventil ausreicht, mit dem der Xenonfluss lediglich ein- und ausgeschaltet wird. Der Nachteil dieses Vorgehens ist, dass es keine einfache Möglichkeit gibt, die Stärke des Xenonflusses bzw. den Partialdruck gezielt einzustellen, da dieser durch den vorgegebenen Dampfdruck festgelegt ist. Im folgenden werden drei verschiedene Möglichkeiten der Dosierung beschrieben.

#### 3.3.4.1 Niedriger Fluss mit $\text{LN}_2$ -Kühlung

Die einfachste Art der Dosierung besteht darin, nach dem Ausfrieren des Xenons die Kühlfalle einfach weiter mit flüssigem Stickstoff zu kühlen und das Ventil zur UHV-Kammer zu öffnen. Unter diesen Umständen strömt das polarisierte Xenon bei einem Dampfdruck von etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar (vgl. Abb. A.2 auf Seite 112) in die Vakuumkammer ein. Der im Bereich der Kristalloberfläche erreichte Druck ist allerdings deutlich kleiner als der Dampfdruck, da dort die Turbopumpe bzw. der heliumgekühlte Manipulator als starke Pumpe wirken und auf dem Weg dorthin die dünnen Glasrohre und das Glasventil einen erheblichen Flusswiderstand darstellen. Letzteres führt zu einer starken Druckreduzierung, so dass vor der Einlassöffnung in das UHV bereits der Bereich molekularen Flusses erreicht wird, d. h.  $p(\text{Xe}) < 10^{-3}$  mbar.

Um den so realisierten Xenonfluss zu messen wurde die Kühlfalle wie oben dargestellt betrieben und mit der Ionenröhre der Gesamtdruck in der UHV-Kammer, der in diesem Fall mit dem Xenonpartialdruck praktisch identisch ist, verfolgt<sup>4</sup>. In Abb. 3.9 sind beispielhaft drei solche Messungen dargestellt. Für Messung a wurde Xenon unter einem Druck von 2,0 mbar nur in den Zuleitungen zur Polarisationszelle vorgelegt. Vor dem Transfer in die Kühlfalle wurde das Xenon durch Einfüllen von 100 mbar  $\text{N}_2$  komprimiert. Diese Messung dient vor allem dem Vergleich mit den Messungen unter Flüssig-Argon-Kühlung (s. u.).

<sup>4</sup>Der Manipulator wurde bei diesen Messungen nicht gekühlt und befand sich außerhalb des Glasrohres. Alle angegebenen Drücke wurden entsprechend der relativen Empfindlichkeit der Druckmessröhre für Xenon (3,0) korrigiert.



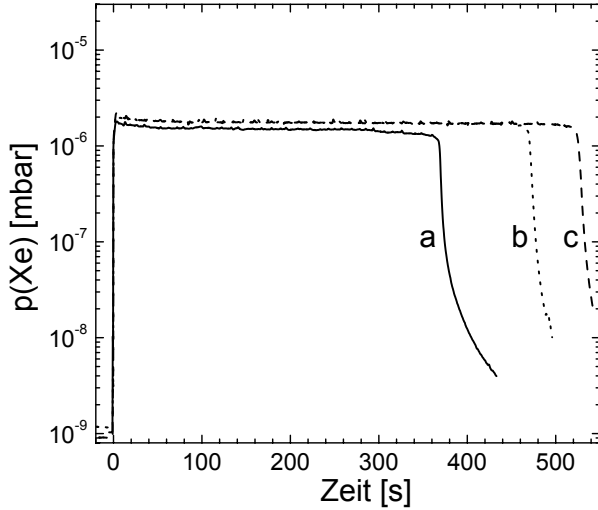


Abbildung 3.9: Der Druckverlauf in der UHV-Kammer während Xenoneinlass aus der Kühlfalle mit  $\text{LN}_2$ -Kühlung. Messung a zum Vergleich mit Abb. 3.10, b als Referenz, c unter realen Bedingungen. Details siehe Text.

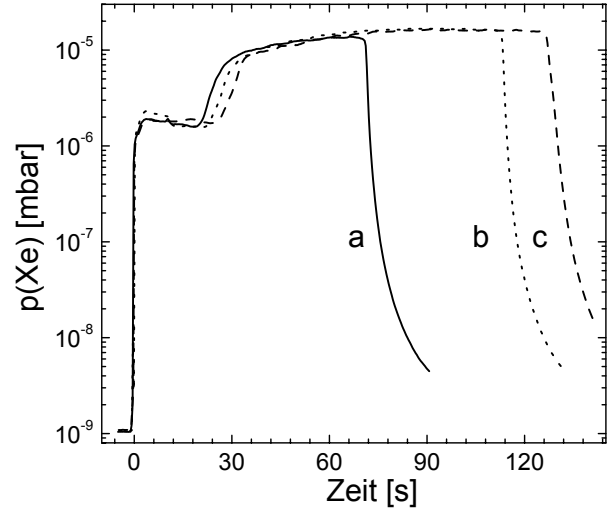


Abbildung 3.10: Der Druckverlauf in der UHV-Kammer während Xenoneinlass aus der Kühlfalle mit  $\text{LAr}$ -Kühlung. Kühlfalle mit 2,0 (a) bzw. 4,1 mbar (b,c) komprimiertem Xe befüllt. Details siehe Text.

Für Messung b wurde die Polarisationszelle unter Messbedingungen (Zellenheizung, Laser) mit 10,0 mbar Xenon ohne Komprimierung (s. Messung c) befüllt, so dass hier die genaue Füllmenge bekannt ist.

Bei Messung c wurde exakt so verfahren, wie es bei NMR-Messungen der Fall ist: Die wie bei b geheizte und vom Laser bestrahlte Polarisationszelle wurde inklusive Zuleitung mit 5,0 mbar Xenon gefüllt und dieses anschließend mit 100 mbar  $\text{N}_2$  zusätzlich komprimiert (vgl. Kap. 3.3.3). Durch Vergleich der Messungen b und c lässt sich die bei NMR-Messungen zur Verfügung stehende Xenonmenge und Messzeit ermitteln. Man erkennt, dass die Komprimierung von etwa 5 mbar Xenon zu einer effektiven Füllung der Polarisationszelle von etwa 11 mbar führt.

Bei insgesamt neun Messungen an zwei Messtagen konnte wie auch in Abb. 3.9 zu sehen ist gezeigt werden, dass bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff ein sehr konstanter und gut reproduzierbarer Xenonfluss für eine Dauer von etwa 8 Minuten bei einem Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht wird.

### 3.3.4.2 Hoher Fluss mit $\text{LAr}$ -Kühlung

Momentan besteht die einzige Möglichkeit den Xenonfluss zu verstärken darin, den Dampfdruck, also die Temperatur der Kühlfalle, zu erhöhen<sup>5</sup>. Dazu wurden Versuche mit einer elektrischen Heizung des Glasröhrchens angestellt. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit, den flüssigen Stickstoff durch eine andere kryogene Flüssigkeit zu ersetzen, die bei einer höheren

<sup>5</sup>Das Gleiche gilt sinngemäß natürlich auch für eine Verringerung des Flusses.

Temperatur siedet. Dieser Ansatz wurde weiter verfolgt, indem flüssiges Argon (LAr) eingesetzt wurde. Die Siedetemperatur beträgt 87,3 K, was zu einem Xenondampfdruck von  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar (vgl. Abb. A.2 auf Seite 112) führt, d. h. der Dampfdruck steigt um mehr als eine Größenordnung.

Beim Einsatz von Argon als Kühlmittel wird zunächst das Xenon, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, ausgefroren und dann das Ventil zum UHV geöffnet. Erst dann wird der flüssige Stickstoff aus dem Dewargefäß ausgeblasen und anschließend flüssiges Argon eingefüllt. Dadurch wird eine Vermischung von flüssigem Argon und Stickstoff vermieden, die Temperatur der Kühlfalle steigt beim Kontakt mit dem Argon schneller an und bleibt dann konstant. Wie man sieht ist die Dauer des Xenonflusses für eine Füllung bei Argonkühlung deutlich kürzer als bei Stickstoffkühlung und nicht so gut reproduzierbar.

Bei allen in Abb. 3.10 gezeigten Druckverläufen wurde das Xenon auf die gleiche Weise vorgelegt wie für die Messung a unter LN<sub>2</sub>-Kühlung (s. o.). Bei den Messungen b und c mit den längeren Laufzeiten wurden 4,1 mbar Xenon verwendet, bei der kürzeren Messung a 2,0 mbar. Sie ist damit direkt vergleichbar mit Messung a aus Abb. 3.9.

In Abb. 3.10 sieht man auch, dass der Druck nach dem Öffnen des Ventils auf dasselbe Niveau ansteigt wie bei Stickstoffkühlung. Während der nächsten ca. 25 bis 40 s wird der Stickstoff ausgeblasen und flüssiges Argon in den Dewar eingefüllt. Die höhere Temperatur macht sich erst allmählich im Druckanstieg bemerkbar, und im weiteren Verlauf bleibt der Druck auch nicht so konstant, wie es unter LN<sub>2</sub>-Kühlung der Fall ist. Die Phase hohen Flusses dauert in den gezeigten Messungen etwa 50 bzw. 100 s, also rund 1/5 der Zeit bei niedrigem Fluss, und es wird ein maximaler Druck von knapp  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar, dem zehnfachen im Vergleich zur LN<sub>2</sub>-Kühlung, erreicht. Damit ist die Druckerhöhung in der Kammer etwas geringer als die Dampfdruckerhöhung, was auf einen geringfügig höheren Flusswiderstand in der Glasapparatur hindeutet. Die vergleichsweise längere zur Verfügung stehende Messzeit erklärt sich aus dem kontinuierlichen Anstieg des Druckes bzw. Flusses, der erst kurz vor dem Ende seinen Maximalwert erreicht.

### 3.3.4.3 Pulsartige Dosierung durch Auftauen der Kühlfalle

Die dritte im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode das polarisierte Xenon in die UHV-Apparatur einzulassen dient zur Erzeugung eines sehr kurzen, kräftigen Gasstoßes. Dazu wird die Kühlfalle nach dem Ausfrieren des Xenons aufgetaut, indem das Dewargefäß nach unten weggefahren und die Kühlfalle durch die Umgebungsluft erwärmt wird.

Die exakte Messung des Druckverlaufes scheiterte, weil die Druckänderungen zu schnell und zu groß sind um sie mit der vorhandenen Druckmessröhre zu verfolgen. Es werden aber Drücke über  $10^{-4}$  mbar für 2–5 s erreicht, der Spitzendruck liegt über  $10^{-3}$  mbar. Der Zeitpunkt des Auftauens lässt sich nicht genau kontrollieren, er lag aber regelmäßig etwa 10–15 s nach dem vollständigen Entfernen des Dewars.



### 3.3.4.4 Flussberechnung

Aus den gemessenen Druckverläufen in Abb. 3.9 kann über das Saugvermögen  $S$  der Turbopumpe die absolute Flussrate bestimmt werden. Die Ergebnisse können auch auf die tatsächlichen Bedingungen bei den NMR-Messungen übertragen werden, da die in der UHV-Kammer gemessenen Drücke mehr als 3 Größenordnungen unter den Dampfdrücken liegen und der Fluss offensichtlich alleine durch den Flusswiderstand der Glasapparatur begrenzt wird. Eine Veränderung des Saugvermögens z. B. durch Kühlung des Manipulators mit flüssigem Helium dürfte daher keinen Einfluss auf den Fluss haben, was auch durch die Erfahrungen bestätigt wird.

Das Saugvermögen der Turbopumpe für Xenon ist leider nicht bekannt und muss daher aus dem Wert für  $\text{N}_2$  von  $S(\text{N}_2) = 180 \text{ l/s}$  auf  $S(\text{Xe}) = 84 \text{ l/s}$  geschätzt werden (vgl. auch [17]). Für das Gas kann Zimmertemperatur angenommen werden, somit beträgt das Molvolumen  $V_{\text{molar}}(\text{Xe}) = 23,8 \text{ l bar/mol}$ . Damit ergibt sich bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff folgende Flussrate  $F$ :

$$\begin{aligned} F(L\text{N}_2) &= \frac{p_{L\text{N}_2}(\text{Xe}) S(\text{Xe})}{V_{\text{molar}}(\text{Xe})} = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot 84}{23,8 \cdot 10^3} \text{ mol/s} = 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s} \\ &= 4,2 \cdot 10^{15} \text{ Atome/s} \approx 10,7 \text{ ML/s} \quad . \end{aligned}$$

Die gesamte Xenonmenge während der typisch 450 s dauernden Messzeit beträgt somit  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 1,9 \cdot 10^{18} \text{ Atome}$ . Im Vergleich dazu enthält eine Füllung der  $7,5 \text{ cm}^3$  großen Polarisationszelle bei  $110^\circ \text{ C}$  ( $V_{\text{molar}}(\text{Xe}) = 31,2 \text{ l bar/mol}$ ) und 10 mbar (ohne Komprimierung)  $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ Atome}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert, wenn man berücksichtigt, dass insbesondere das Saugvermögen nur eine grobe Schätzung darstellt, und zeigt insbesondere, dass keine größeren Xenonverluste auftreten.

Bei Verwendung von flüssigem Argon ergibt sich entsprechend der Druckerhöhung ein bis zu zehnmal größerer Fluss.

### 3.3.4.5 Messung der Adsorptionsrate

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der totale Fluss aus der Kühlfalle in die UHV-Kammer bestimmt. Interessanter für die Durchführung der NMR-Experimente ist aber der Fluss auf die Probenoberfläche, also die Belegungs- bzw. Adsorptionsrate.

Diese lässt sich aus der totalen Flussrate nur abschätzen, da der Anteil der Xenon-atome, die auf die Oberfläche treffen, nicht genau bekannt ist. In [17] wurde auf Basis der geometrischen Verhältnisse in der Glasapparatur der auf den Kristall treffende Anteil des eingelassenen Gases zu  $15 \pm 5 \%$  bestimmt.

Die Adsorptionsrate lässt sich aber auch direkt messen, indem man ausnutzt, dass sich im NMR-Signal der Xe-Festkörper und die oberste Lage desselben unterscheiden lassen und nach jedem  $90^\circ$ -Puls die Polarisation vollständig zerstört ist. Wenn man nun während des langsamen Aufwachsens eines Xe-Festkörpers regelmäßig NMR-Messungen vornimmt, lässt

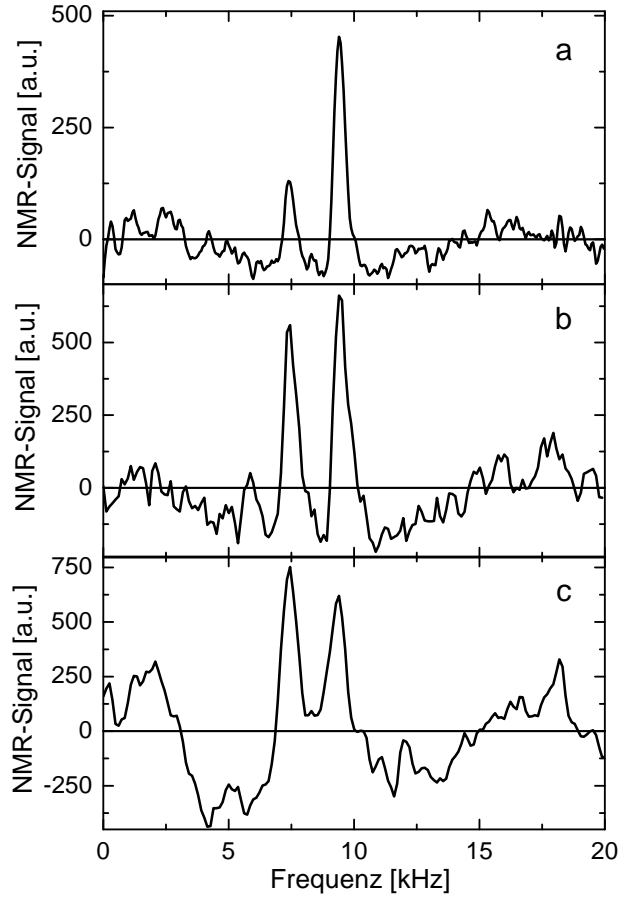


Abbildung 3.11: NMR-Messungen zur Bestimmung der Adsorptionsrate. Dargestellt sind NMR-Spektren, die mit 1 (a), 2 (b) bzw. 4 (c) Pulsen/s bei 52 K und niedrigem Fluss gemacht wurden. Sie zeigen das Signal des Xenonfilms bei 9,4 kHz und das Signal der obersten Atomlage des Films bei 7,3 kHz.

| Pulsrate<br>$R_P$ [1/s] | Amplitude<br>$A_O$ [a.u.] | Amplitude<br>$A_{FK}$ [a.u.] | Verhältnis<br>$V = A_{FK}/A_O$ | Adsorptionsrate<br>[ML/s] |
|-------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 1                       | 180                       | 513                          | 2,85                           | 3,85                      |
| 2                       | 720                       | 846                          | 1,175                          | 4,35                      |
| 4                       | $\sim 750$                | $\sim 500$                   | 0,67                           | 6,7                       |

Tabelle 3.2: Die Ergebnisse der Adsorptionsratenbestimmung. Aufgeführt sind die Werte für die Pulsrate  $R_P$ , die Amplituden des Oberflächen- bzw. des Festkörpersignals  $A_O$  bzw.  $A_{FK}$ , das Verhältnis  $V$  der Amplituden und die resultierende Adsorptionsrate für die drei Messungen.

sich aus dem Signalamplitudenverhältnis  $V$  der Signale der obersten Lage und der bereits überwachsenen, filmartigen Atome die Rate bestimmen, mit der die Adsorption erfolgt.

Das Ergebnis derartiger Messungen ist in Abb. 3.11 dargestellt. In den Spektren sieht man die Linie der festkörperartigen Atome bei 9,4 kHz und die der Oberflächenatome bei 7,3 kHz. Die Messungen wurden unter niedrigem Fluss und bei einer Kristalltemperatur von 52 K mit drei verschiedenen Pulsraten (1, 2 und 4 Pulse/s) durchgeführt. Die Messung mit 2 Pulsen/s wurde bei 45 K mit identischem Ergebnis wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3.2 zusammengefasst. Dabei wurden nur die Amplituden der Signale verwendet, die Breiten wurden angesichts der Qualität und der geringen Unterschiede

zwischen Oberflächen- und Festkörpersignal nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung der Adsorptionsraten muss man voraussetzen, dass dem Oberflächen-signal jeweils eine volle Monolage entspricht. Dann erhält man die Adsorptionsrate zu  $(1 + V)R_P$ . Dies führt für die kleineren Pulsraten zu einem Wachstum von etwa 4 ML/s. Daraus ergibt sich, dass bei 4 Pulsen/s praktisch keine Festkörperlinie mehr sichtbar sein sollte, wenn die obige Annahme richtig wäre. In Abb. 3.11c ist aber eine solche Linie deutlich sichtbar und man erhält hier eine Adsorptionsrate von fast 7 ML/s. Hier muss man offenbar davon ausgehen, dass das Oberflächensignal nur aus einem Teil einer Lage herrührt. Desorptionsverluste, die zu einer Verringerung des Festkörpersignals bei niedrigen Pulsraten führen könnten, können aufgrund des identischen Ergebnisses für die 45 K-Messung außer Acht gelassen werden.

Zusammenfassend kann man aus den obigen Messungen den Schluss ziehen, dass unter den gegebenen Bedingungen eine Adsorptionsrate um 4 ML/s erzielt wird, was  $1,6 \cdot 10^{15}$  Atomen/s entspricht. Der Anteil der adsorbierten Xenonatome am gesamten Gasstrom liegt damit bei 37 %.

Die Adsorptionsrate liegt bei mehr als dem zweifachen der aus dem gemessenen Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar erwarteten Rate. Dieser „Gewinn“ kann durch die Konstruktion des Gaseinlasses erklärt werden, da sich die Gaseinlassöffnung frontal in kurzem Abstand vor der Kristallvorderseite befindet.

Der hier bestimmte adsorbierte Anteil ist mehr als doppelt so hoch wie in den Berechnungen in [17]. Diese Abweichung ist groß, kann aber durch die Modellannahmen erklärt werden. Die Berechnung setzt eine cos-förmige Verteilung des Gasstromes aus einer idealen Blende voraus. Die Einlassöffnung ist aber radial ausgedehnt und hat eine Länge, die etwa mit ihrem Radius vergleichbar ist. Damit lässt sich keine einfache Aussage mehr über die Verteilung des Gasstromes machen. Eine gewisse Richtwirkung, die den adsorbierten Anteil vergrößert, ist aber nicht unplausibel.

Die Messung zeigt außerdem, dass die Adsorption auf den anderen Flächen des Kristalls (Rückseite, Rand) deutlich kleiner sein muss als auf der Vorderseite. Läge sie überall bei 4 ML/s, so müsste das *gesamte* eingelassene Xenon auf dem Kristall adsorbieren um die Resultate zu erklären, was schwer vorstellbar ist. Wäre die Adsorptionsrate auf den weiteren Flächen nur wenig kleiner (z. B. 1–2 ML/s), so würde die tatsächliche Rate auf die Vorderseite bei der Messung mit kleinen Pulsraten unterschätzt werden. Das würde bedeuten, dass die tatsächliche Adsorptionsrate auf die Front bei 6–8 ML/s liegen müsste, was wieder zu einem zu hohen Anteil adsorbierten Xenons führen würde. Letztendlich kann daraus nur gefolgert werden, dass die Adsorptionsrate auf die Rückseite und den Rand des Kristalls so klein sein muss, dass bei der langsamsten Messung nur Bruchteile einer Monolage aufgewachsen sind, d. h. deutlich unter 1 ML/s.

### 3.3.4.6 Zusammenfassung: Xenon-Dosierung

In diesem Abschnitt wurden 3 verschiedene Methoden zur Dosierung des polarisierten Xenons vorgestellt:

- Bei Verwendung von  $\text{LN}_2$  erhält man eine niedrige Flussrate von ca. 11 ML/s bzw. eine Adsorptionsrate von 4 ML/s und eine Messzeit von bis zu 8 min;
- Ersetzt man den Stickstoff durch flüssiges Argon, erhält man bis zu 10-mal höhere Flussraten und die verfügbare Messzeit reduziert sich auf unter 100 s. Die tatsächlich erreichte Adsorptionsrate unter diesen Bedingungen ist nicht bekannt, sie dürfte aber ebenfalls beim zehnfachen, d. h. maximal 40 ML/s, liegen;
- Pulsartiges Einströmen des Xenons erzielt man, indem man die Kühlfalle auftaut. Dabei erhält man für wenige Sekunden Drücke über  $10^{-4}$  mbar bei entsprechenden Flussraten.

### 3.3.5 NMR-Pulssequenzen

Alle hier präsentierten NMR-Untersuchungen wurden mittels Puls-NMR durchgeführt. Das einfachste Puls-NMR Experiment besteht aus einem einzigen HF-Puls, mit dem die Magnetisierung der Probe um  $90^\circ$  aus der Richtung (anti-) parallel zum Magnetfeld gedreht wird. Dadurch erhält man das maximale Signal, da die gesamte Magnetisierung am FID teilnimmt. In Abb. 3.12 ist der Ablauf eines solchen Experimentes skizziert.

Für die Messungen am Xenon-Festkörper wurden auch Pulse mit kleineren Pulswinkeln eingesetzt, die durch kürzere Pulsdauern realisiert wurden und es erlauben, an *einem* Film viele Spektren nacheinander aufzunehmen. Das ist möglich, weil genügend Signalstärke zur Verfügung steht und für jede Einzelmessung ein Teil der Polarisation ausreicht. Für die Aufnahme der Messreihen wurde ein Pulsprogramm verwendet, das 128 Pulse mit einer Länge von  $4\ \mu\text{s}$  in einem Abstand von 200 ms erzeugt, die gesamte Messung dauert also rund eine halbe Minute. Der Pulswinkel beträgt dann etwa  $25^\circ$ . Ergebnisse sind in Kap. 4.1 zu sehen.

Bei den Messungen an der dynamisch adsorbierten Monolage wurde statt einfacher  $90^\circ$ -Pulse die *RIDE*-Sequenz verwendet, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

Neben der Generierung der NMR-Pulse werden über das Spektrometer durch entsprechende Kommandos in den Pulsprogrammen auch der Chopper für den Heizstrom (siehe Abschnitte 3.2.2.2 und 3.4), das Blanking des Pulsverstärkers und der Trigger für die Datenaufzeichnung (vgl. Kap. 3.3.6) gesteuert. Am Beispiel der RIDE-Sequenz ist das Zusammenspiel der verschiedenen Steuerkanäle in Abb. 3.13 dargestellt.

**RIDE-Sequenz** In der Spule, dem NMR-Probenkopf oder auch der Probe selbst kann es nach dem Einstrahlen des HF-Pulses zu akustischen Schwingungen (*Klingeln*, engl. *ringing*)

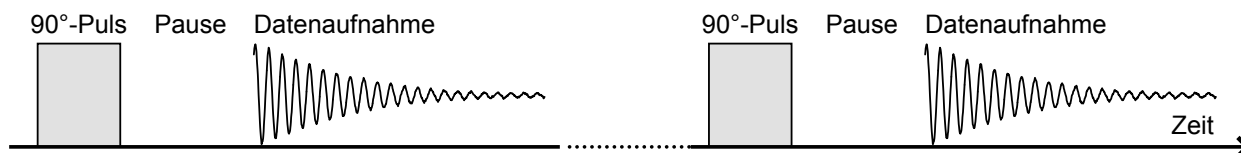


Abbildung 3.12: Das Schema eines einfachen Puls-NMR-Experiments: Durch Einstrahlung eines HF-Pulses wird die Magnetisierung um  $90^\circ$  gekippt, nach einer kurzen Pause kann das FID-Signal detektiert werden.

kommen, d. h. metallische Teile werden zu hochfrequenten mechanischen Schwingungen angeregt, die nur sehr langsam abklingen<sup>6</sup>. Da sich diese Teile in einem Magnetfeld befinden, induzieren diese Schwingungen Spannungen, die zusammen mit den NMR-Signalen aufgezeichnet werden und sich bei der Auswertung als breitbandige Störungen (*baseline roll*, Abb. 3.14) äußern.

Die Phase der Schwingungen ist an die Phase der sie erregenden HF-Strahlung gekoppelt. Daher wird dieses Problem auch und besonders dann sichtbar, wenn eine große Anzahl Spektren aufaddiert werden soll, da das Ringing wie ein echtes Signal phasenstarr ist und nicht weggemittelt wird. An diesem Punkt greift das unter dem Akronym *RIDE* (Ring Down Elimination) bekannte Pulsschema ein. In der NMR-Literatur (z. B. [5]) wird dieses Verfahren meist in Zusammenhang mit der Spektroskopie seltener Isotope wie  $^{17}\text{O}$  behandelt. Eine sowohl theoretisch als auch praktisch umfassende Behandlung des Phänomens und seiner Bekämpfung ist in [44] veröffentlicht.

Das Prinzip der RIDE-Sequenz beruht darauf, die Phase des HF-Pulses und damit auch die des Klingelns zyklisch zu verändern. Nach der Summation über viele Messungen mittelt es sich dadurch heraus. Da sich aber die Phase des NMR-Signals genauso mit der des Pulses ändert, müssen zusätzliche  $180^\circ$ -Pulse vorgeschaltet werden, mit denen die Phase des Signals manipuliert wird.

Um die akustischen Schwingungen möglichst vollständig zu eliminieren sollte das Pulsschema alle Phasen durchlaufen, d. h. nicht nur x-, sondern auch y-Pulse. Ein solches Schema ist in Tab. 3.3 dargestellt. Inklusive aller notwendigen Steuerpulse für den Chopper und den Verstärker würde ein solches Pulsprogramm für das vorhandene Spektrometer mehrere hundert Zeilen benötigen. Ein derart langes Programm lässt sich leider aufgrund von Mängeln des Compilers und des Spektrometers nicht erzeugen bzw. laden und ausführen. Darüberhinaus erlaubt es das vorhandene Spektrometer nicht, die Detektionsphase zu variieren, wie es in dem angegebenen Schema der Fall ist. Stattdessen hätte bei der Auswertung manuell die Phase korrigiert werden müssen.

Diese Einschränkungen führten dazu, dass die verwendeten Pulsprogramme nur zwischen zwei Phasen der HF-Pulse abwechseln. Das daraus resultierende Schema ist in Abb. 3.13

<sup>6</sup>Im Vergleich zum (elektrischen) HF-Schwingkreis, dessen Anregung nach dem Einstrahlen des HF-Pulses in weniger als  $40\ \mu\text{s}$  soweit gedämpft ist, dass mit der Signaldetektion begonnen werden kann, ist das Ringing auch nach über  $400\ \mu\text{s}$  noch nachweisbar.

| 90° | aq. | 90° | aq. | 180° | 90° | aq. | 180° | 90° | aq. |
|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| x   | x   | -x  | -x  | x    | -x  | x   | x    | x   | -x  |
| y   | y   | -y  | -y  | y    | -y  | y   | y    | y   | -y  |
| -x  | -x  | x   | x   | -x   | x   | -x  | -x   | -x  | x   |
| -y  | -y  | y   | y   | -y   | y   | -y  | -y   | -y  | y   |

Tabelle 3.3: Vorschlag aus [5] für eine RIDE-Pulssequenz zur Vermeidung von akustischem Klingeln. Angegeben ist jeweils die Phasenlage der Pulse (90° bzw. 180°) und der Signalerfassung (aq.). Das Schema umfasst 16 verschiedene Puls (-folgen), die zyklisch wiederholt werden.

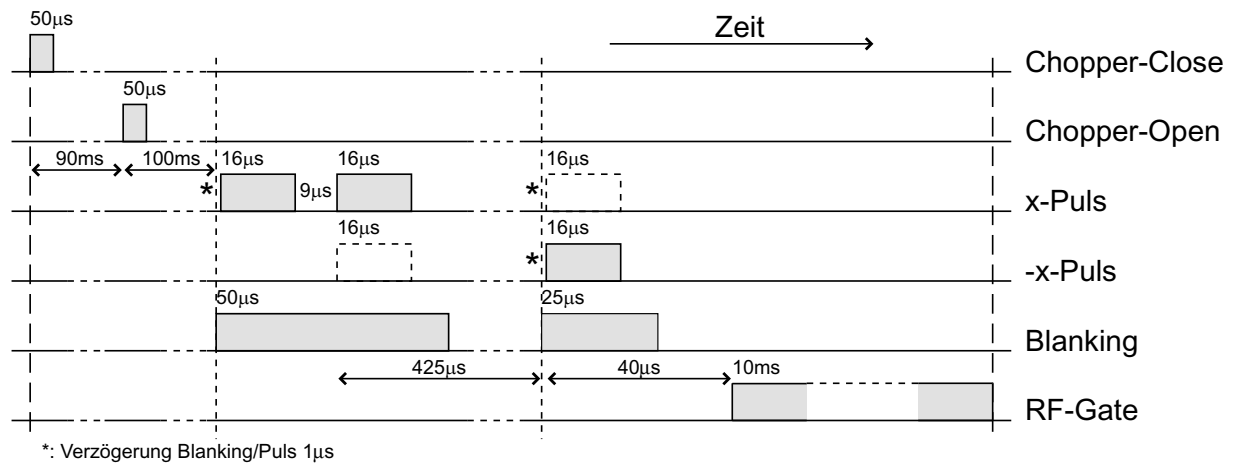


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Pulsprogramms für die RIDE-Sequenz, bestehend aus den zwei Folgen 180x -90x (x,x,-x) und 0x 90x (x,-x,x); die zweite Folge verwendet die gestrichelt dargestellten x- bzw. -x-Pulse. Gezeigt sind außerdem die Steuerpulse für Chopper, Verstärker und Datenaufnahme: Chopper-Close bzw. -Open schaltet den Heizstrom für die Kristallheizung ein bzw. aus; x- bzw. -x-Puls erzeugt einen entsprechenden HF-Puls; Blanking gibt den Ausgang des Pulsverstärkers frei; RF-Gate gibt den Vorverstärkereingang des Spektrometers frei, über die steigende Flanke wird die Datenaufnahme gestartet. Die angegebenen Zeiten stellen typische Puls- und Verzögerungszeiten dar.

detailliert dargestellt. Beide Pulsfolgen führen zur gleichen Phase des NMR-Signals, was die Auswertung vereinfacht.

Am Anfang sind links die beiden Steuerpulse für den Chopper zu sehen, mit denen der Heizstrom ein (close) und nach 90 ms wieder ausgeschaltet (open) wird. Darauf folgt eine Pause von 100 ms, damit die in Kap. 3.4 diskutierten, durch das Ausschalten verursachten Wirbelströme im Kristall abklingen können.

Im mittleren Teil folgt dann die eigentliche RIDE-Sequenz. Sie beginnt mit 90°-Doppelpulsen (x,x) bzw. (x,-x), die im Endeffekt einen 180° bzw. 0°-Puls bilden. Beide Doppelpulse beginnen mit einem x-Puls, das von ihnen verursachte Ringing mittelt sich daher nicht weg. Deshalb folgt eine Pause von rund 400 µs, in der das durch den ersten Puls verursachte

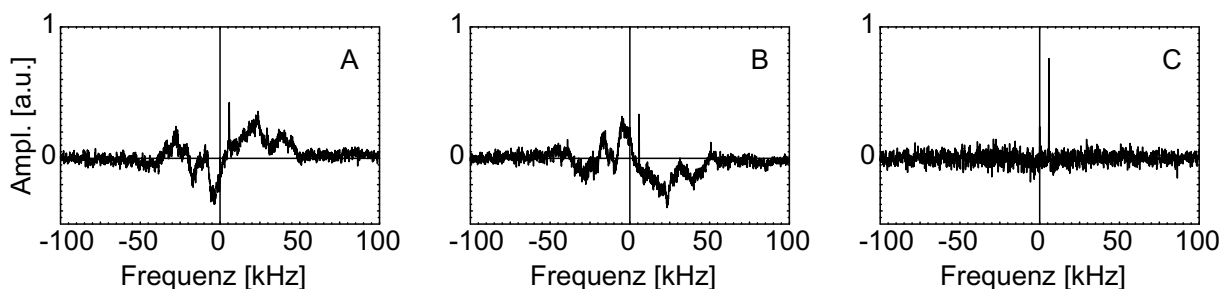


Abbildung 3.14: Demonstration des akustischen Ringings am Beispiel von Xe/CO/Ir(111). Die Spektren A und B sind die Summe über je 80 Messungen, aufgenommen mit jeweils nur einer der beiden Pulsfolgen der RIDE-Sequenz. Spektrum C ist die Summe aus A und B, das S/N-Verhältnis beträgt hier 20. Der dargestellte Frequenzbereich entspricht der Bandbreite des Spektrometers.

Ringung abklingt. Erst danach wird mit dem dritten  $90^\circ$ -Puls die transversale Magnetisierung erzeugt.

Die Sequenz wird durch die 10 ms lange Detektionsphase abgeschlossen, die rund  $20\ \mu\text{s}$  nach dem Ende des dritten  $90^\circ$ -Pulses beginnt. Die Verbesserung der Signalqualität ist trotz der starken Beschränkung ganz erheblich, wie man in Abb. 3.14 deutlich sehen kann.

### 3.3.6 Datenerfassung und Datenauswertung

**Datenerfassung** Zur Erfassung der Messdaten wurde ein PC (Pentium 133 MHz, 64 MB RAM, 8 GB Festplatte) mit zwei A/D-Wandlerkarten eingesetzt. Die erste Karte (FAST Comtech TR1202, ISA-Bus) wurde für die Aufnahme von Massenspektren, TDS-Daten und andere Experimente eingesetzt. Sie arbeitet mit einem 12-Bit-Wandler, der die vier Eingänge im Zeitmultiplexverfahren abtastet. Die Speichertiefe beträgt max.  $10^6$  Samples und die maximale Summenabtastrate  $2 \cdot 10^6$  Samples/s.

In früheren Arbeiten wurden mit dieser Karte auch die NMR-Daten aufgezeichnet. Wegen der geringen Speichertiefe, der Phasenfehler durch das Zeitmultiplexverfahren und weiterer Einschränkungen wurde sie jedoch im Laufe dieser Arbeit durch eine neue Karte (Spectrum MI.3110, PCI-Bus) ersetzt. Diese Karte bietet zwei Kanäle mit jeweils eigenem 12-Bit-A/D-Wandler und einer Gesamtspeichertiefe von  $8 \cdot 10^6$  Samples<sup>7</sup>. Die Abtastrate beträgt maximal  $1 \cdot 10^6$  Samples/s und entspricht damit dem Wert der TR1202-Karte bei Verwendung von zwei Kanälen. Diese relativ geringe Abtastrate stellt angesichts der Bandbreite des Spektrometers von 100 kHz keinerlei Nachteil dar.

Die Zeitspektren werden in Quadraturdetektion (s. Kap. 2.1.2), das heißt in zwei Zeitkanälen, die eine Phasenverschiebung von exakt  $90^\circ$  aufweisen müssen, aufgezeichnet. Dadurch wird das S/N-Verhältnis um  $\sqrt{2}$  verbessert, weil auch das Vorzeichen der Resonanz-

<sup>7</sup>Durch die Verwendung von konventionellen Speicherbausteinen ist eine relativ preisgünstige Erweiterung auf bis zu  $256 \cdot 10^6$  Samples möglich. Durch einen sog. *Streaming*-Modus ist zusätzlich die Aufzeichnung nahezu beliebig großer Datenmengen möglich.



frequenz relativ zur Referenzfrequenz bestimmt werden kann. Die Verstärkung und die HF-Mischung für die Quadraturdetektion erfolgen im Spektrometer.

**Datenauswertung** Die Auswertung der NMR-Daten, d. h. die Umsetzung in Frequenzspektren und deren Analyse, erfolgte mit Hilfe eines mehrteiligen Mathematica-Skriptes. Die Daten werden durch eine externe Routine geladen und dabei durch Faltung und Summation reduziert. Anschließend werden fehlerhafte Datenpunkte am Anfang der Zeitspektren, die durch das verzögerte Öffnen des RF-Gates (s. Abb. 3.13) entstehen, gelöscht und der Gleichspannungsanteil wird entfernt.

In den Zeitspektren ist das S/N-Verhältnis am Anfang besser als am Ende, da das Rauschen zeitlich konstant ist, das NMR-Signal aber abnimmt. Daher können die Zeitspektren mit einer Exponentialfunktion gewichtet werden, um das S/N-Verhältnis zu verbessern. Dies führt aber zu einer Verbreiterung des Signals im Frequenzspektrum. Die optimale Gewichtung erhält man für exponentielles Abklingen des Signals gerade bei Verwendung der Relaxations-Zeitkonstante.

Zur Verbesserung der Frequenzauflösung und Beschleunigung der Fast-Fourier-Transformation (FFT) werden die Zeitspektren schließlich noch durch Nullpadding verlängert.

Die automatische Auswertung von Messreihen zur Bestimmung von Peakfrequenz, Halbwertsbreite (FWHM) und Amplitude erfolgte durch Anfitten einer Lorentzkurve an Leistungsspektren ( $|FFT|^2$ ), weil dabei keine Phasenkorrektur gemacht werden muss. Für lorentzförmige NMR-Signale erhält man dabei auch die korrekten Werte für die Breite und Amplitude der Linie. Da die Signale aber nicht genau lorentzförmig waren, wurden für die genaue Bestimmung der Werte phasenkorrigierte Absorptionsspektren manuell gefittet. Der Unterschied in den Ergebnissen lag bei etwa 10%.

Für die weitergehende Auswertung (z. B. Temperatur- und Winkelabhängigkeiten) wurde neben Mathematica eine Tabellenkalkulation (OpenOffice) und für die Erstellung der Diagramme Origin eingesetzt.

### 3.4 Wirbelströme im Ir-Kristall

Wie in Kap. 3.2.2.2 beschrieben fließt der Heizstrom, mit dem die Kristalltemperatur kontrolliert wird, durch die beiden Haltedrähte und den Kristall selbst. Da dieser Strom ein nicht zu vernachlässigendes Magnetfeld erzeugt, wird er durch einen elektronischen Schalter (*Chopper*) zu Beginn der NMR-Pulssequenz abgeschaltet und nach Ende der Datenaufnahme wieder eingeschaltet. Dabei wurde zunächst übersehen, dass durch das abrupte Abschalten des Heizstromes Wirbelströme im Kristall induziert werden. Es wurde lediglich kontrolliert, wie lange nach dem Triggerimpuls gewartet werden muss, bis der Strom vollständig abgeschaltet ist, was etwa 0,3 ms dauert. Deshalb wurde in den Pulsprogrammen eine Pause von einer Millisekunde verwendet.

Bei Temperaturen unter 100 Kelvin, wie sie für die Messungen gewöhnlich benötigt wer-



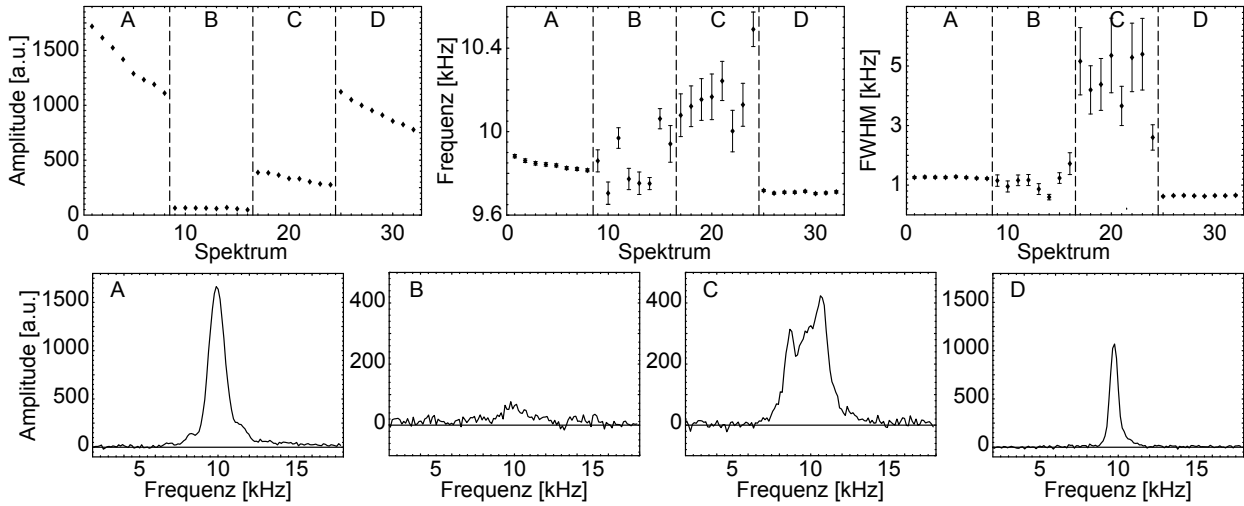


Abbildung 3.15: Die Auswirkungen der Wirbelströme im Iridiumkristall nach Abschalten des Heizstromes am Beispiel einer Xenonfilm-Messung (Kap. 4.1).

**Obere Zeile:** Amplituden, Frequenzen und Linienbreiten der NMR-Spektren. Die Zeit zwischen Chopper-Open und RF-Gate (s. Abb. 3.13) betrug in den Abschnitten A, B bzw. C 100  $\mu$ s, 1 bzw. 10 ms; in Abschnitt D war der Heizstrom vollständig abgeschaltet. Abschnitt A entspricht wegen der Reaktionszeit des Choppers einer Messung mit eingeschaltetem Heizstrom.

**Untere Zeile:** Gezeigt ist jeweils das erste NMR-Spektrum aus den Abschnitten A–D.

den, besitzt der Iridium-Kristall jedoch eine sehr hohe Leitfähigkeit. Das führt zu einer extrem langen Lebensdauer der Wirbelströme, die auch nach mehreren Millisekunden noch stark genug sind um selbst ein starkes NMR-Signal so zu verbreitern, dass es nur noch schwer oder gar nicht mehr detektiert werden kann. In Abb. 3.15 ist dieser Effekt anhand der kräftigen Linie des Xenonfilms demonstriert. Man beachte, dass gerade für eine Wartezeit von einer Millisekunde praktisch überhaupt kein NMR-Signal mehr zu erkennen ist.

Weitere Messungen haben gezeigt, dass bei Wartezeiten von über 30 ms keine Beeinträchtigung mehr nachzuweisen ist. In der Folge wurden daher Wartezeiten von mindestens 50, in der Regel aber 100 ms verwendet.

# Kapitel 4

## Vorbereitende und begleitende Messungen mit NMR und TDS

Für die optimale Durchführung der NMR-Experimente auf der Einkristalloberfläche sollten die HF-Pulse genau so lang sein, dass die Magnetisierung um  $90^\circ$  gedreht wird, weil dadurch das maximale Signal erzielt wird. Bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der dafür notwendigen Pulslänge durch Messungen an Xenonfilmen wurde ein in der Literatur bekannter Effekt beobachtet, der zusätzlich die Bestimmung der Polarisation des Xenons *in situ* gestattet. Diese Experimente werden in Kap. 4.1 beschrieben. Daraus ergaben sich weitere Untersuchungen, die in Kap. 4.2 vorgestellt werden und eine genauere Auswertung der winkelabhängigen Messungen in Kap. 5 erlauben.

Die in Kap. 4.3.1 untersuchte Relaxation des polarisierten Xenons in der Kühlfalle mindert das NMR-Signal bereits innerhalb weniger Minuten erheblich. Für die Messungen mit niedrigem Xenonfluss stellt sie daher ein ernstes Problem dar. Anhand der in Kap. 4.3.2 beschriebenen Relaxation des Xenonfilms auf dem Kristall sollte die Frage beantwortet werden, welchen Einfluss Spindiffusion und die Wechselwirkung mit dem Substrat auf die Relaxationszeit des kondensierten Xenons haben. Ein Vergleich der NMR-Signalstärken für die verschiedenen Oberflächen in Kap. 4.3.3 bildet den letzten Teil der NMR-basierten Untersuchungen in diesem Kapitel.

Die in Kap. 4.4 gezeigten TDS-Experimente dienen der Charakterisierung der Oberfläche und wurden zur Bestimmung der Temperaturbereiche verwendet, in denen der für die NMR notwendige dynamische Austausch des adsorbierten Xenons möglich ist.

### 4.1 *In situ* Polarisationsbestimmung

NMR-Experimente auf Einkristalloberflächen sind nur mit hochgradig kernspinpolarisiertem Xenon erfolgreich durchführbar [11]. Eine Möglichkeit die Polarisation des  $^{129}\text{Xe}$  — möglichst am Ort der Probe (*in situ*) — zu überprüfen ist daher unbedingt notwendig.

**Bisheriges Verfahren (*ex situ*)** Bislang wurde in der Arbeitsgruppe, in der diese Arbeit entstand, die Polarisation durch die Messung der Signalamplitude einer möglichst genau bekannten Menge polarisierten Xenons bestimmt [13]. Hierfür wurde das polarisierte  $^{129}\text{Xe}$  in ein Probenröhrchen gefüllt und mit einem zweiten, dafür konstruierten NMR-Probenkopf die Gasresonanz gemessen. Als Referenz musste dasselbe Röhrchen mit einem Xe-O<sub>2</sub>-Gemisch unter hohem Druck gefüllt werden, um die Signalstärke aus der (berechenbaren) thermischen Polarisation zu erhalten. Damit konnte dann aus der Signalstärke auf die Polarisation des optisch polarisierten  $^{129}\text{Xe}$  geschlossen werden.

Dieses Verfahren liefert aber keinen Nachweis dafür, wie hoch die Polarisation des Xenons auf der Oberfläche ist, ein Polarisationsverlust auf dem Transferweg kann also nicht erkannt werden. Außerdem ist es relativ ungenau, da es sich auf die Signalamplitude stützt und damit von der Genauigkeit der Mengenbestimmung bei der Referenz- und der Polarisationsmessung abhängig ist. Zudem ist die notwendige Referenzmessung am thermisch polarisierten Xenon sehr zeitaufwendig und die ganze Apparatur muss jedesmal umgebaut werden um den anderen NMR-Probenkopf einsetzen zu können.

**Alternative** Ein anderer Ansatz wurde von Verhulst *et al.* in [45] vorgeschlagen: Dem  $^{129}\text{Xe}$  werden Moleküle beigemischt, die H-Atome enthalten und deren NMR-Resonanz gemessen wird. Durch den Vergleich von Messungen mit hoch polarisiertem und thermisch, d. h. vergleichsweise unpolarisiertem Xenon lässt sich aus dem Unterschied der Resonanzfrequenzen der Polarisationsgrad bestimmen. Dieses Vorgehen bietet eine Reihe von Vorteilen (schnell, nicht amplitudenabhängig, polarisationserhaltend), erfordert aber die Mischung des polarisierten Gases mit anderen Substanzen und die Messung von Protonenresonanzen in der flüssigen Phase. All das ist mit der hier verwendeten Apparatur jedenfalls nicht *in situ* zu bewerkstelligen.

**Das neue Verfahren** In diesem Abschnitt wird eine ähnliche Methode vorgestellt, die unter Ausnutzung der Magnetisierung des Xenonfilms durch die Kernspinpolarisation die Messung dieser Polarisation *in situ*, also auf der Kristalloberfläche durch NMR-Messungen am  $^{129}\text{Xe}$  selbst erlaubt. Die Beimischung anderer Substanzen ist also genauso wenig erforderlich wie die Messung der Resonanzfrequenz einer anderen Kernsorte. Die Magnetisierung beeinflusst das lokale Feld  $\mathbf{B}_K$  im Film, und die daraus resultierende Resonanzfrequenzänderung  $\Delta\nu = \nu(P_z = P_{max}) - \nu(P_z = 0)$  erreicht wegen der Anreicherung und der hohen Polarisation eine gut messbare Größe, aus der sich der Polarisationsgrad ohne Kalibrierung und in einer Messung bestimmen lässt.

#### 4.1.1 Pulswinkelbestimmung, Messung der Polarisation

Zur Messung der Polarisation wird das  $^{129}\text{Xe}$  auf dem Kristall durch pulsartige Belegung (Kap. 3.3.4.3) bei sehr niedrigen Temperaturen ( $< 50\text{ K}$ ) als Film ausgefroren. Anschließend werden NMR-Messungen mit einem Pulswinkel von deutlich weniger als  $90^\circ$  durchgeführt.

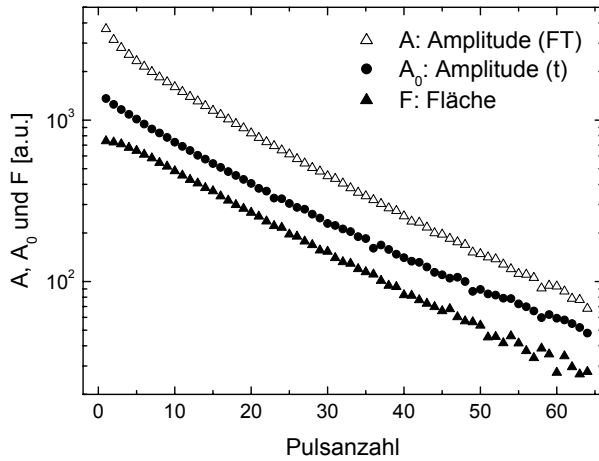


Abbildung 4.1: Die Anfangs-Amplitude des Zeitsignals  $A_0$  (●) sowie die Amplitude  $A$  (△) und die Fläche  $F \approx A \cdot \Delta f$  (▲) des FT-Absorptionssignals der *in situ* Polarisationsmessung mit positiver Polarisation als Funktion der Pulsanzahl.

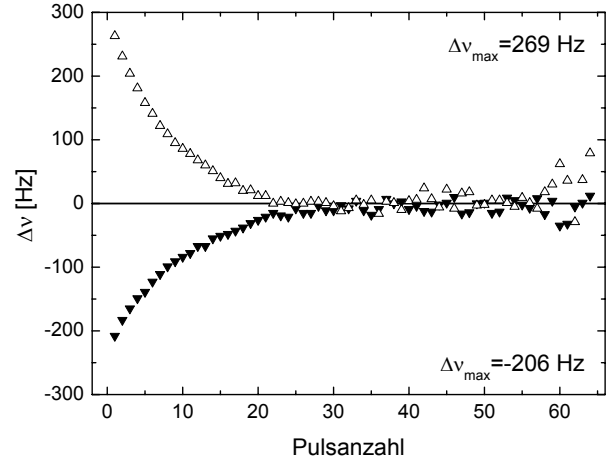


Abbildung 4.2: Die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  der *in situ* Polarisationsmessung mit positiver (△) und negativer (▼) Polarisation in Abhängigkeit der Pulsanzahl. (Kristalltemperatur ca. 30 K, Pulswinkel ca.  $25^\circ$ )

Dadurch wird der Film durch jeden Puls nur wenig depolarisiert und es können bis über 100 Spektren der Xenon-Festkörperlinie in rascher Folge aufgenommen werden.

**Amplitudenauswertung und Pulslängenbestimmung** Aus dem Verlauf der Signalstärke bei einer solchen Polarisationsmessung lässt sich der Pulswinkel bestimmen und damit die notwendige Pulslänge für die benötigten  $90^\circ$ -Pulse berechnen. Als Maß für die Signalstärke werden im folgenden drei Größen diskutiert, deren Verlauf bei einer Polarisationsmessung Abb. 4.1 in Abhängigkeit von der Zahl der NMR-Pulse zeigt. Jeder Datenpunkt entspricht also einem einzelnen NMR-Spektrum.

Die obere Kurve in Abb. 4.1 zeigt die Amplitude  $A$  des Absorptionssignals der Fourier-spektren. Sie wird durch Anpassen einer Lorentzkurve<sup>1</sup> an das Leistungsspektrum ermittelt (s. Kap. 3.3.6). Man erkennt, dass die Amplitude in den ersten etwa 5 Spektren sehr schnell und nicht exponentiell abnimmt, während sie dann für den Rest der Messung langsamer und exponentiell kleiner wird. Dies lässt sich auf eine Formänderung des Signals zurückführen, die am Anfang besonders ausgeprägt ist. Insbesondere die Breite ändert sich dramatisch, wie auch im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert wird (Abb. 4.3 u. 4.5). Damit ist die Amplitude kein gutes Maß für die Stärke des Signals.

Um den Einfluss der Breitenänderung auszugleichen wurde die Signalfläche  $F \approx A \cdot \Delta f$  als Maß für die Signalstärke herangezogen.  $\Delta f$  wurde genau wie  $A$  bestimmt. Der Verlauf ist in der unteren Kurve in Abb. 4.1 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass auch  $F$  am Anfang nicht exponentiell abnimmt, im Gegensatz zur Amplitude ist der Verlauf aber zunächst

<sup>1</sup>Die Form der experimentellen Filmspektren ist hinreichend lorentzförmig (s. Kap. 4.1.2, Abb. 4.5)

flacher. Nach einigen Pulsen hat der Verlauf genau dieselbe Steigung wie der von  $A$ . Offensichtlich führt also die Einbeziehung der Breite der NMR-Linie zu einer Überkompensierung der Formänderung. Damit ist auch die Signalfäche kein geeignetes Maß für seine Stärke.

Als dritte Größe wurde deshalb die Anfangsamplitude  $A_0$  der Zeitspektren, d. h. die Amplitude der Einhüllenden des Zeitsignals zum Zeitpunkt  $t = 0$ , untersucht. Die Anfangsamplitude des NMR-Signals ist unabhängig von der Form der Einhüllenden direkt ein Maß für die transversale Magnetisierung und damit, bei konstantem Pulswinkel, auch für die z-Magnetisierung. Aus ihrem Verlauf lässt sich daher der Pulswinkel bestimmen. Zur Bestimmung von  $A_0$  wurden die ersten vier Perioden des Zeitsignals gefittet, was erheblich aufwendiger ist als die Auswertung der Frequenzspektren.

Anhand der mittleren Kurve in Abb. 4.1 sieht man, dass  $A_0$  über die gesamte Messung dem erwarteten exponentiellen Verlauf folgt, wobei die Abnahme etwas langsamer ist als bei den beiden anderen Kurven. Bei genauerem Hinsehen bemerkt man allerdings eine leichte Abweichung vom exakten, einfach exponentiellen Verlauf. Diese kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass durch die Verwendung von vier Perioden des Zeitsignals ein leichter Einfluss der Formänderung der Einhüllenden zurückbleibt. Trotzdem ist  $A_0$  ein geeignetes Maß zur Beschreibung der Signalstärke. In der Praxis wurde allerdings die Amplitude  $A$  verwendet, weil sie sich einfacher bestimmen lässt und der Unterschied nicht sehr gravierend ist, wenn man die ersten 5 Spektren nicht berücksichtigt.

Durch Anpassen der Funktion

$$\alpha = \alpha_0 \cos(\phi)^{n-1} \quad (4.1)$$

( $n$ : Pulsnummer) an die gezeigten Verläufe (ab  $n = 5$ ) erhält man den Pulswinkel  $\phi$  bei der Polarisationsmessung, woraus man mit der verwendeten Pulslänge die notwendigen Pulslängen für z. B.  $90^\circ$ -Pulse berechnen kann.

**Frequenzauswertung und Polarisationsbestimmung** Wie die Amplitude und Breite wurde auch die Frequenz  $\nu$  des Absorptionssignals durch Fitten einer Lorentzkurve ermittelt. In Abb. 4.2 sind die Frequenzänderungen  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  zweier solcher Messungen dargestellt.  $\nu_0$  ist dabei die Resonanzfrequenz für  $P_z \rightarrow 0$ , der sich die gemessene Frequenz im Laufe der Messung durch die fortschreitende Depolarisation asymptotisch nähert. Der Maximalwert  $\Delta\nu_{max}$  der Frequenzänderung entspricht also praktisch dem Frequenzunterschied zwischen dem ersten Datenpunkt und dem extrapolierten Verlauf für große Pulszahlen. Er kann leicht durch einen Fit analog Gl. 4.1, d. h.

$$\nu = \Delta\nu_{max} \cos(\phi)^{n-1} + \nu_0 \quad (4.2)$$

an den Frequenzverlauf bestimmt werden<sup>2</sup>. Für positive und negative Polarisation erhält man entsprechend eine positive beziehungsweise negative Frequenzverschiebung.

---

<sup>2</sup>Der Pulswinkel  $\phi$  wurde hier neu bestimmt und nicht aus den Amplitudenauswertungen übernommen.

Aufgrund der geringen Dicke des Films von etwa 2000 Atomlagen im Vergleich zu seinem Durchmesser kann dieser als unendlich ausgedehnte Ebene angesehen werden, so dass zur Bestimmung von  $P_z$  Gl. 2.39 benutzt werden kann:

$$P_z = \frac{2\pi}{\gamma} (\mu_0 \mu n \eta)^{-1} \frac{2}{1 - 3 \cos^2(\theta)} \Delta\nu \quad (4.3)$$

$$= \frac{\Delta\nu}{333,1 \text{ Hz}} \quad (4.4)$$

Die Messungen werden so durchgeführt, dass die Oberflächennormale in Richtung der Einlassöffnung zeigt und damit senkrecht zum Magnetfeld steht, d. h.  $\theta = 90^\circ$ . Neben dem gyromagnetischen Verhältnis<sup>3</sup>  $\gamma/(2\pi)$  und dem kernmagnetischen Moment  $\mu$  von Xenon geht noch die Dichte des Films  $n \approx 1,60 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3$  und der Gehalt  $\eta$  an  $^{129}\text{Xe}$  ein. Alle diese Größen sind bekannt<sup>4</sup> und somit ist eine absolute Bestimmung der Polarisierung ohne weitere Kalibrierungen bzw. Referenzen möglich.

Aus den in Abb. 4.2 angegebenen maximalen Frequenzverschiebungen von 269 Hz und -206 Hz erhält man mit Gl. 4.4 eine Anfangspolarisation von  $P_z = 0,81$  bzw.  $-0,62$ .

### 4.1.2 Untersuchung der Linienbreite und -form

**Linienbreite** Bei der Auswertung der Polarisationsmessungen fiel auf, dass sich die Halbwertsbreite  $\Delta f$  der NMR-Spektren während der ersten etwa 10 Pulse drastisch ändert um dann langsam einen konstanten Wert anzunehmen. In Abb. 4.3 ist dieses Verhalten deutlich zu sehen. Die Breite des ersten Spektrums liegt bei etwa 400 Hz, in den folgenden Spektren steigt sie dann schnell an und liegt gegen Ende der Serie, wenn  $P_z$  gegen null geht, bei ca. 650 Hz. In Abb. 4.4 ist die Halbwertsbreite als Funktion der Polarisierung aufgetragen, wobei wegen der immer größeren Streuung nur Datenpunkte mit  $\Delta f < 630 \text{ Hz}$  dargestellt sind.

In [17] wurden die verschiedenen Einflüsse auf die Linienbreite eines Xenonfilms auf der Kristalloberfläche diskutiert. Ein wesentlicher Beitrag ist dabei die Dipol-Wechselwirkung der Kerne untereinander.

Für polykristalline Proben mit natürlichem Isotopengemisch und thermischer Polarisierung haben Yen und Norberg in [46] die dipolare Breite der Festkörperlinie (*rigid-lattice dipolar linewidth*) eingehend untersucht. Sie kann aus dem zweiten Moment  $\sigma_A^2$  für kristalline Pulver (van Vleck, [47]) berechnet werden. Für eine Temperatur von 103 K erhält man  $\sigma_{129}^2 = \sigma_{129 \leftrightarrow 129}^2 + \sigma_{129 \leftrightarrow 131}^2 = 0,885 \cdot 10^6 \text{ s}^{-2}$  [46]. Da die experimentell beobachtete Linie gaußförmig ist, definieren Yen und Norberg die *spin-phase memory time*  $T_2 = 1/\sigma$ . Damit ist die Einhüllende des Zeitsignals  $\exp(-t^2/(2T_2^2))$  und deren Fouriertransformierte  $\exp(-\omega^2/(2\sigma^2))$ .  $T_2$  bezeichnet somit die Zeit, zu der die Einhüllende des Zeitsignals den

<sup>3</sup>Zu den eingesetzten Werten der benötigten Größen vgl. Tab. A.1 u. A.2.

<sup>4</sup>Tatsächlich ist die Dichte nicht genau bekannt: Zum einen ändert sie sich zwischen 4 und 161 K um etwa 10 % (vgl. Tab. A.1), zum anderen ist sie natürlich von der Struktur des Films abhängig; es wurde daher eine mittlere Dichte angenommen.

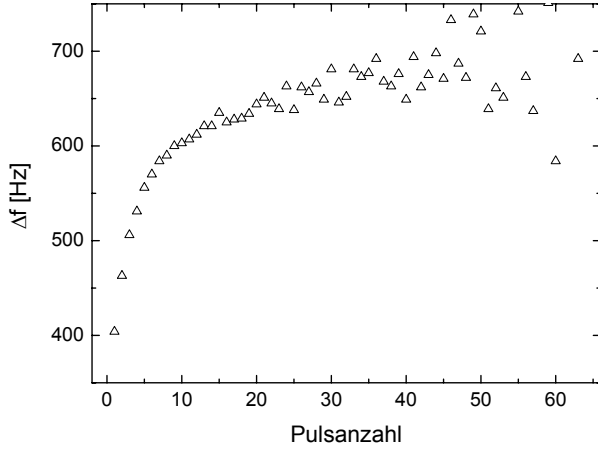


Abbildung 4.3: Der Verlauf der Halbwertsbreite  $\Delta f$  der Polarisationsmessung mit positiver Polarisation (Abb. 4.2  $\triangle$ ).

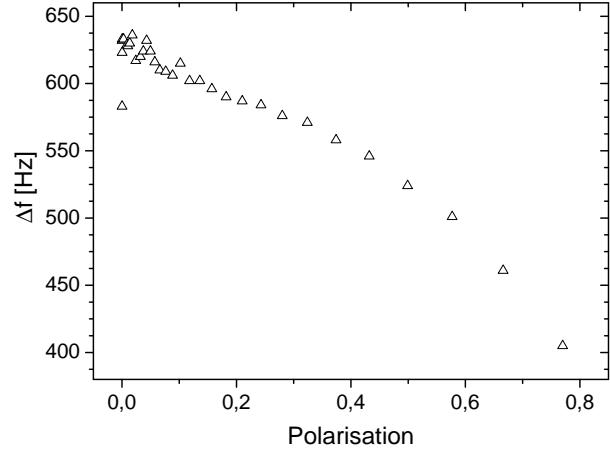


Abbildung 4.4: Die Halbwertsbreite  $\Delta f$  aus Abb. 4.3 (Daten auf  $\Delta f < 630$  Hz begrenzt), hier aufgetragen als Funktion der Polarisation des Xenonfilms.

Wendepunkt der Gaußkurve erreicht und diese den Wert  $1/\sqrt{e}$  hat, während  $\sigma$  wie üblich die halbe Breite der Gaußkurve im (Kreis-)Frequenzspektrum am Wendepunkt wiedergibt.

Üblicherweise verwendet man in der NMR die volle Halbwertsbreite (*full width half maximum*, FWHM)  $\Delta f$ , in die man die Ergebnisse von oben umrechnen muss<sup>5</sup>:  $\Delta f = \sqrt{2 \ln 2} \sigma / \pi \simeq 1,18 / (T_2 \pi)$ <sup>6</sup>. Unter den o. g. Bedingungen ergibt sich damit bei 103 K eine natürliche Linienbreite  $\Delta f = 353$  Hz.

$\sigma$  skaliert sowohl mit der Dichte  $n$  des Xenon-Festkörpers als auch mit der Isotopenhäufigkeit  $f$  gemäß  $\sigma^2 \sim f n^2$ . Damit ergibt sich für das in der hier vorliegenden Arbeit verwendete Xenon (71,1%  $^{129}\text{Xe}$ , 0%  $^{131}\text{Xe}$ ) bei 103 K (Gitterkonstante  $a_0 = 6,25$  Å, s. Abb. A.1) eine Linienbreite von  $\Delta f = 540$  Hz. Für tiefere Temperaturen wird die Linie wegen der zunehmenden Dichte breiter und erreicht bei 50 K ( $a_0 = 6,17$  Å) 561 Hz, bei 4 K ( $a_0 = 6,13$  Å) 572 Hz.

Diese theoretischen Werte für die (minimale) Linienbreite passen gut zu den rund 650 bis 700 Hz breiten Spektren, die für niedrige Polarisation hier gemessen wurden (Abb. 4.3). Für das natürliche Isotopengemisch hat die Polarisation nur einen geringen Einfluss auf die Linienbreite, während in Kombination mit der Anreicherung höhere Polarisationen schmalere Linien zur Folge haben, da die Umgebung der Kerne bzgl. Spindichte und -ausrichtung homogener ist. Deshalb sind die Spektren anfangs erheblich schmäler.

Die etwas größere experimentelle Linienbreite im Vergleich zu der Vorhersage hat ihre Ursache in Magnetfeldinhomogenitäten, die durch die Suszeptibilität des Kristalls und die Probengeometrie verursacht werden. Bei der Interpretation der winkelabhängigen Messungen in Kap. 4.2.3 wurden die Suszeptibilitätseffekte eingehend untersucht. Die Ergebnisse zeigen,

<sup>5</sup>Vergleiche hierzu auch die Diskussion von Gl. 2 in [46].

<sup>6</sup>Bei exponentiellem Abklingen des Zeitsignals mit der Relaxationszeit  $T_2$ , nach der die Einhüllende auf  $1/e$  abgefallen ist, hat die Lorentzlinie im Frequenzspektrum die Breite  $\Delta f = 1/(T_2 \pi)$ .



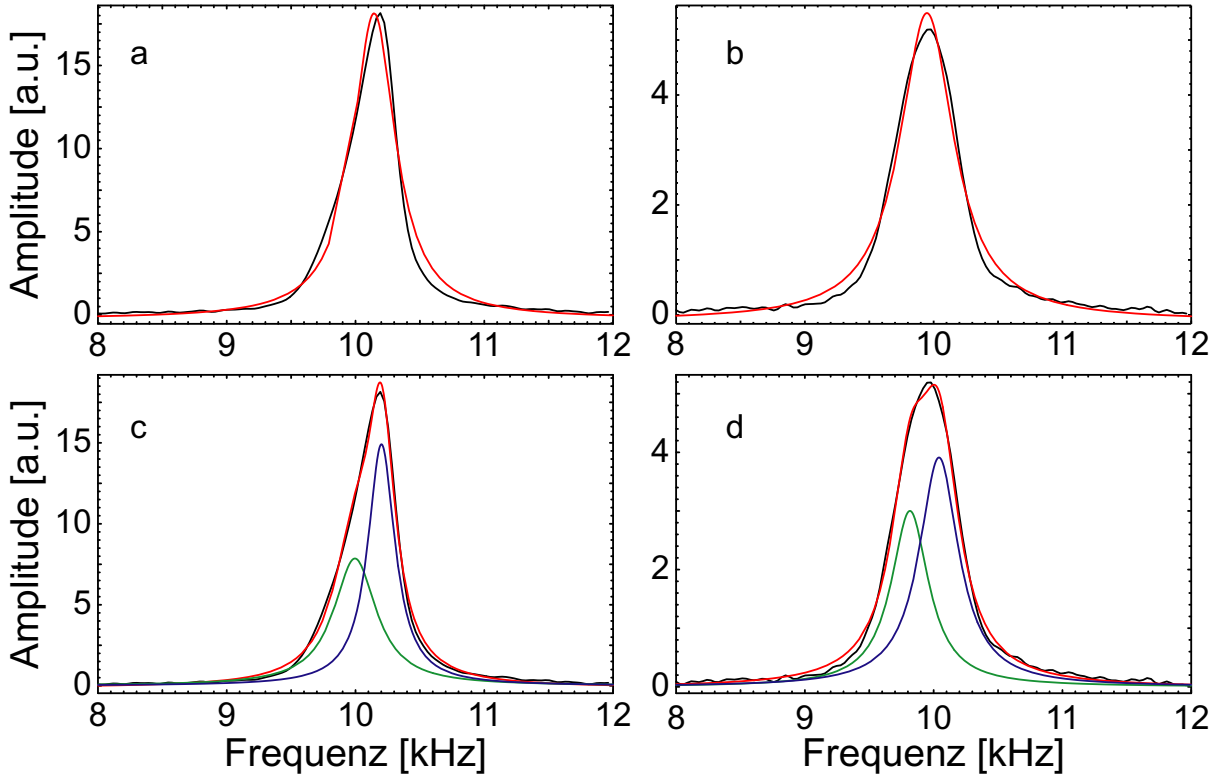


Abbildung 4.5: Der Vergleich der Spektrenauswertung einer Xe-Film-Messung mittels einer (a, b) und zweier (c, d) Lorentzlinien. Gefittet wurde das erste (a, c) bzw. das sechzehnte (b, d) Spektrum der Polarisationsmessung aus den vorangegangenen Abbildungen. Dargestellt sind die Daten, die Fitfunktion sowie in c und d die einzelnen Lorentzlinien.

dass die dadurch bedingte Verbreiterung des Signals in der Größenordnung von unter hundert Hertz liegt. Zusammen mit einer vermutlich vorhandenen, geringen Inhomogenität des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes kann damit die zusätzliche Verbreiterung der NMR-Linien von rund 100 Hz erklärt werden.

Eine Verringerung der Linienbreite durch schnelle Diffusion, so genanntes *motional narrowing*, tritt erst oberhalb von etwa 117 K auf [46]. Bei den hier gezeigten Messungen ist die Diffusion im Festkörper durch die niedrige Temperatur von höchstens 30 K unterdrückt.

**Linienform** Bei der üblichen Auswertung der Spektren ist eine Abweichung der Signalform von der als Fitfunktion verwendeten Lorentzkurve zu erkennen (Abb. 4.5a), die sich außerdem noch im Verlauf einer Messung ändert (Abb. 4.5 b). Probeweise wurde für den Fit die einfache durch zwei Lorentzlinien ersetzt (Abb. 4.5 c und d). Das Ergebnis zeigt eine wesentlich bessere, aber immer noch nicht optimale Übereinstimmung mit den Daten. In Bezug auf die Frequenzverschiebung verhalten sich die beiden einzelnen Linien ähnlich wie die einfache Lorentzlinie, insgesamt ergibt sich aber ein uneinheitliches Bild. Es stellt sich auch die Frage, welche physikalische Interpretation mit dieser Art der Datenauswertung verbunden ist.



## 4.2 Winkelabhängige Messungen am Xenonfilm

Gleichung 2.38 zeigt, dass die polarisationsinduzierte Verschiebung der Resonanzfrequenz auch von der Orientierung  $\theta$  der Oberflächennormalen des Kristalls bezüglich des äußeren Magnetfeldes abhängt. Um dieses Verhalten zu untersuchen wurde eine entsprechende Messreihe durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messreihe werden im folgenden vorgestellt und kurz diskutiert. Es zeigt sich, dass diese Messungen auch Konsequenzen für die Auswertung der oberflächenbezogenen Experimente in Kapitel 5 haben.

### 4.2.1 Durchführung

Zur Untersuchung der Winkelabhängigkeit der polarisationsbedingten Resonanzverschiebung wurde die in Kap. 4.1 beschriebene Polarisationsmessung für  $\theta$  zwischen 0 und 90° durchgeführt. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten wurde der Xe-Film immer in Stellung  $\theta = 90^\circ$  aufgebracht und erst dann der Kristall in die gewünschte Position gedreht.

**Polarisationsbestimmung** Da es bei der Herstellung des polarisierten Xenons zu leichten Polarisationschwankungen kommen kann, muss unabhängig von der eigentlichen Messung die tatsächliche Polarisation  $P_z$  des Films für jeden Winkel bestimmt werden um die beobachteten Verschiebungen entsprechend zu korrigieren und anschließend vergleichen zu können. Hierzu wurde ein einzelnes NMR-Spektrum vor der Drehung des Kristalls aufgenommen.

Aus der Resonanzfrequenz dieses ersten Spektrums kann durch Vergleich mit einer gewöhnlichen Polarisationsmessung bei  $\theta = 90^\circ$  direkt  $P_z$  bestimmt werden. Dabei ergibt sich allerdings eine größere Unsicherheit, da die *absolute* Frequenzstabilität des NMR-Systems, die durch die Stabilität des Elektromagneten bestimmt wird, über Stunden hinweg eingeht. Eine Änderung von nur einem ppm, d. h. 24 Hz, verursacht einen Fehler bei der Polarisationsbestimmung von sieben Prozent. In [12] wurde die Langzeitdrift mit 1,1 ppm/10 h angegeben, daneben gibt es allerdings noch kurzzeitige Schwankungen, die besonders in den ersten Stunden nach dem Einschalten des Magneten im Bereich von 1-2 ppm liegen können.

Neben der Frequenz können auch die Amplitude und die Linienbreite der Einzelmessung zur Bestimmung der Polarisation herangezogen werden. Während sich die Breite mittels einer Referenzmessung recht gut verwenden lässt und den Vorteil bietet unabhängig von der Frequenzstabilität zu sein, stellte sich die Amplitude als ungeeignet heraus. Offenbar lässt sich die Menge des eingesetzten Xenons nicht genau genug kontrollieren, wodurch die Amplitude zu große Schwankungen aufweist.

Die Auswertung der Halbwertsbreiten und der Frequenzen ergab übereinstimmend eine Schwankung der Polarisation im Bereich von  $\Delta P_z = \pm 0,1$ , es gab allerdings absolute Unterschiede zwischen Breiten- und Frequenzauswertung von bis zu  $\Delta P_z = 0,2$ . Für die Korrektur wurde schließlich der Mittelwert  $\tilde{P}_z(\theta)$  aus beiden Auswertungen verwendet. Die korrigierten Werte für  $\Delta\nu_{max}$  wurden anschließend auf die mittlere Polarisation  $\bar{P}_z = 0,7$  normiert.

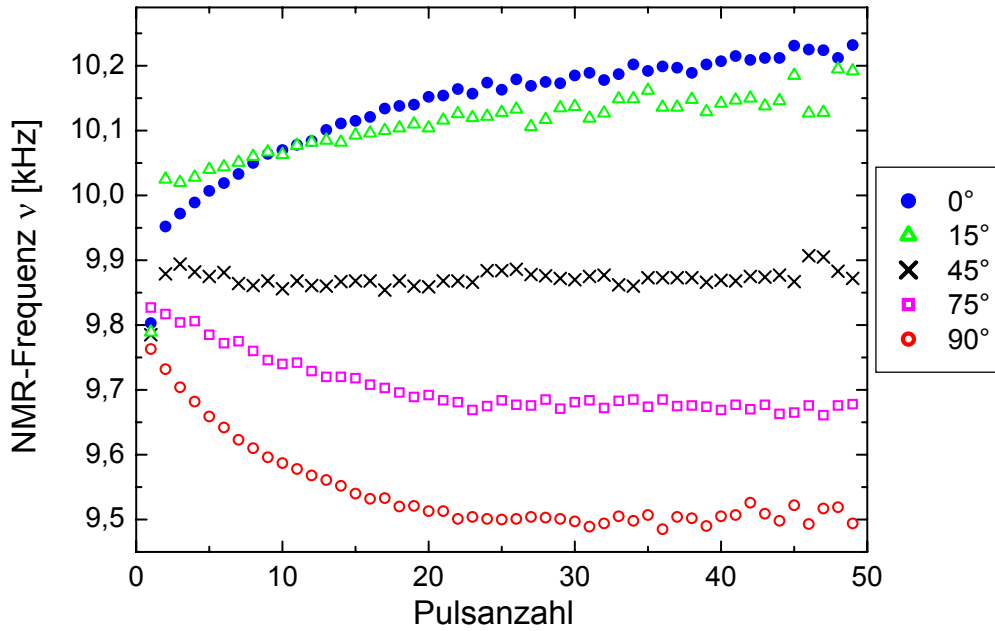


Abbildung 4.6: Verlauf der polarisationsinduzierten Resonanzverschiebung des Xenonfilms für die fünf Kristall-Orientierungen  $\theta = 0, 15, 45, 75$  und  $90^\circ$ . Gezeigt sind die Messdaten als Funktion der Pulsanzahl. Die Datenpunkte zu Puls 1 werden zur Bestimmung der Polarisation verwendet und sind bei  $\theta = 90^\circ$  gemessen.

### 4.2.2 Polarisationsinduzierte Verschiebung

Abbildung 4.6 zeigt die Originaldaten zur Winkelabhängigkeit der polarisationsinduzierten Verschiebung. Dargestellt ist die NMR-Frequenz  $\nu$  in Abhängigkeit der Pulsanzahl für die fünf Kristall-Orientierungen  $\theta = 0, 15, 45, 75$  und  $90^\circ$ . Die Messungen wurden mit konstanter Polarisationsrichtung durchgeführt. Man sieht eine Winkelabhängigkeit sowohl bei der Frequenzverschiebung am Anfang der Kurven als auch bei der Frequenz, die gegen Ende der gezeigten Verläufe, also für niedrige Polarisation, erreicht wird. Der letztgenannte Effekt hat also nichts mit der Polarisation zu tun sondern wird durch die Suszeptibilität des Xenonfilms und des Ir-Kristalls verursacht. Er wird in Kap. 4.2.3 behandelt.

In Abb. 4.7 sind nochmals für drei Kristall-Orientierungen die gemessenen Frequenzverläufe dargestellt. Dabei wurde der Suszeptibilitätseffekt herausgerechnet um die Übersichtlichkeit zu verbessern. Außerdem ist der Datenpunkt für die Polarisationsbestimmung nicht aufgetragen.

Die drei dargestellten Kurven zeigen eine positive Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  für  $\theta = 90^\circ$ , den Nulldurchgang in der Nähe von  $45^\circ$  und ein negatives, im Vergleich zur senkrechten Orientierung größeres  $\Delta\nu$  bei  $0^\circ$ . Damit ist qualitativ die erwartete Winkelabhängigkeit nach Gl. 2.38,  $\Delta\nu \sim (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ , gut reproduziert. Für die quantitative Auswertung der Messreihe wurde die aus den Frequenzverläufen ermittelte maximale Verschiebung  $\Delta\nu_{max}$  unter Berücksichtigung der tatsächlichen Polarisation des Xenonfilms (wie oben beschrieben) auf  $\bar{P}_z = 0,7$  normiert.

Weiterhin ist das NMR-Signal nach der Drehung des Kristalls erheblich schwächer als

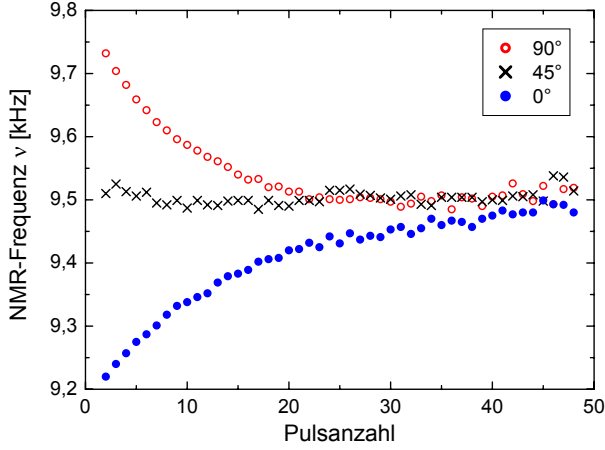


Abbildung 4.7: Die polarisationsinduzierte Resonanzverschiebung des Xenonfilms für  $\theta = 0, 45$  und  $90^\circ$ . Die Messdaten (ohne die Polarisationsreferenz) sind gegenüber Abb. 4.6 so verschoben, dass die Resonanzfrequenzen für  $P_z \rightarrow 0$  übereinstimmen.

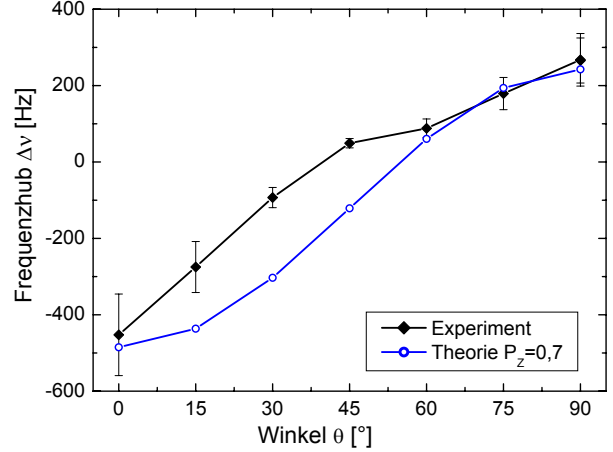


Abbildung 4.8: Winkelabhängigkeit der polarisationsinduzierten Resonanzverschiebung des Xenonfilms. Zusammen mit den korrigierten Daten ist die Kurve nach Gl. 2.38 für die gleiche mittlere Polarisation aufgetragen.

aufgrund der Depolarisation durch den ersten HF-Puls zu erwarten wäre. Die Schwächung nimmt mit wachsendem Drehwinkel bzw. wachsender Drehzeit zu. Ob die Drehung selbst für die Schwächung verantwortlich ist oder ob es ein Relaxationsprozess ist, der zeitabhängig abläuft, ist nicht untersucht worden. Die Relaxationszeit des Xe-Festkörpers kommt als Ursache nicht in Betracht, da sie im Vergleich zu den Drehzeiten von max. einer Minute sehr lang ist (vgl. Kap. 4.3.2). Evtl. handelt es sich um einen Effekt, der durch den ersten HF-Puls induziert wird. Ein Massenverlust kommt nicht in Frage, so dass in jedem Fall davon ausgegangen werden muss, dass der Verlust an Signalstärke durch eine (scheinbare) Reduktion der Polarisation bewirkt wird und somit auch die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{max}$  verringert ist.

Um diesen Effekt auszugleichen wurde die gemessene Verschiebung um das Verhältnis  $A_1/A_2$  der Amplituden des ersten und zweiten NMR-Spektrums korrigiert<sup>7</sup>. Damit ist gleichzeitig auch die Depolarisation durch den ersten Puls (Polarisations-Referenz) berücksichtigt.

Insgesamt ergibt sich damit der polarisationsinduzierte, winkelabhängige Frequenzhub

$$\Delta\nu(\theta) = \frac{\bar{P}_z}{\tilde{P}_z(\theta)} \frac{A_1(\theta)}{A_2(\theta)} \Delta\nu_{max}(\theta) = K_{PA}(\theta) \Delta\nu_{max}(\theta) \quad , \quad (4.5)$$

wobei die Gesamtkorrektur bis zu  $K_{PA} = 1,5$  beträgt. In Abb. 4.8 ist der gemessene Frequenzhub zusammen mit der theoretischen Kurve nach Gl. 2.38 für  $\bar{P}_z = 0,7$  dargestellt. Zwischen 60 und  $90^\circ$  stimmen beide gut überein, für kleinere Winkel ergibt sich aber eine

<sup>7</sup>Empirisch hat sich gezeigt, dass sich die Frequenz in Abhängigkeit von der Pulszahl genauso verhält wie die Amplitude, während die Linienfläche und die Anfangsamplitude des Zeitsignals ein etwas anderes Verhalten zeigen (s. a. Kap. 4.1.2, insbesondere Abb. 4.1).

erhebliche Abweichung. Bei  $0^\circ$  stimmen beide wieder im Rahmen der Fehler überein. Insbesondere zwischen  $30$  und  $60^\circ$  zeigt der gemessene Verlauf ein völlig anderes Verhalten als die Theorie.

Die Abweichungen gerade für kleinere Werte von  $\theta$ , d. h. größere Drehwinkel, könnten mit dem Signalverlust zusammenhängen, der weitgehend unverstanden ist<sup>8</sup>. Da es sich außerdem gezeigt hat, dass die tatsächlichen Polarisationschwankungen offenbar nicht größer sind als die Fehlertoleranz, die man bei der Bestimmung der Polarisation annehmen muss, könnte man diese Vorabmessung auch weglassen und damit die Auswertung vereinfachen. Hier sind in jedem Fall durch weitere Experimente noch Verbesserungen möglich.

### 4.2.3 Suszeptibilitätsbedingte Verschiebung

Neben der polarisationsabhängigen Verschiebung gibt es noch eine weitere winkelabhängige Verschiebung, die in den Frequenzverläufen in Abb. 4.7 kompensiert wurde, so dass die Frequenzen für  $P_z \rightarrow 0$  identisch sind. Es handelt sich hier um einen Effekt, der seine Ursache in den Suszeptibilitäten  $\chi_{Xe}$  und  $\chi_{Ir}$  des Xenonfilms und des Iridiumkristalls sowie der Probengeometrie hat. Sowohl der Film als auch der Kristall befinden sich in dem für die NMR notwendigen Magnetfeld und sind daher entsprechend — schwach (Dia- bzw. Paramagnetismus) — magnetisiert. Diese Magnetisierung  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$  wirkt sich sowohl auf die Lage als auch auf die Breite bzw. Form der NMR-Signale aus.

Die Auswirkungen der Suszeptibilität wurden bereits in [15] ausführlich, aber mit erheblich abweichender Probengeometrie und für eine Monolage untersucht. Die Ergebnisse sind daher nicht direkt mit den hier diskutierten Messungen am Film zu vergleichen.

**Der Xenonfilm** Xenon hat eine skalare Suszeptibilität von  $\chi_{Xe} = -15 \cdot 10^{-6}$  (SI, Tab. A.1), ist also diamagnetisch, und die Magnetisierung des Films ist homogen und isotrop. Pauschal führt das wegen  $\mathbf{B}_i = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M}$  zu einer Abschwächung des äußeren Magnetfeldes und damit zu einer einheitlichen Verschiebung der Resonanz. Die Filmgeometrie hat jedoch wie in Kap. 2.1.3 dargestellt einen entscheidenden Einfluss.

Der auf dem Iridiumkristall adsorbierte Xenonfilm entspricht mit einem Verhältnis von Dicke  $d$  zum Radius  $r$  von  $d/r \approx 10^{-4}$  sehr gut einer unendlich dünnen Scheibe. Das Entmagnetisierungsfeld  $\mathbf{H}_D$  des Films lässt sich also (bis auf Randbereiche) für die beiden Extremstellungen  $\theta=0$  bzw.  $90^\circ$  wie in Abb. 2.4 beschreiben. Das resultierende, *makroskopische*  $\mathbf{B}_i$ -Feld ist somit winkelabhängig: Für  $\theta=0^\circ$  ist  $\mathbf{H}_D = -\mathbf{M}$ , d. h. das  $\mathbf{H}_i$ -Feld des diamagnetischen Films ist aufgrund seiner Geometrie verstärkt und damit das Feld  $\mathbf{B}_i = \mu_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_D + \mathbf{M}) = \mu_0 \mathbf{H}_0$ , also gleich dem äußeren Feld. Für  $\theta=90^\circ$  ist es dagegen wie erwartet um die Magnetisierung abgeschwächt, weil hier  $\mathbf{H}_D = \mathbf{0}$  ist. Die maximale Änderung beträgt  $\Delta B_i/B_0 = \chi_{Xe}$ .

Um das für die NMR relevante, *lokale* oder *mikroskopische* Magnetfeld  $\mathbf{B}_K$  zu erhalten müssen noch die in Kap. 2.1.3 diskutierten Beiträge  $\mathbf{H}_{\text{Lorentz}} = 1/3 \mathbf{M}$  und  $\mathbf{h}_3$  berücksichtigt

<sup>8</sup>Vgl. hierzu auch Kap. 4.2.4.

werden, wodurch der Beitrag von  $\mathbf{M}$  wieder entfällt. Die Kristallstruktur von Xenon ist *fcc* und damit ist  $\mathbf{h}_3 = \mathbf{0}$ . Die chemische Verschiebung  $\sigma$  spielt für die Suszeptibilitätsverschiebung keine Rolle, und da sie genauso wie  $\mathbf{H}_{\text{Lorentz}}$  und  $\mathbf{h}_3$  im Xenonfilm isotrop ist, kann sie im folgenden weggelassen werden. Das lokale Magnetfeld

$$\mathbf{B}_K = \mu_0(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_{\text{Lorentz}}) \quad (4.6)$$

$$= \mathbf{B}_0(1 + \chi_{Xe}f(\theta) + \frac{1}{3}\chi_{Xe}) \quad (4.7)$$

hat somit dieselbe Anisotropie wie das makroskopische Feld  $\mathbf{B}_i$ .

Raftery *et al.* haben Xenonfilme in verschiedenen Geometrien u. a. auf den Effekt der Suszeptibilität hin untersucht. In [48] geben sie für die vollständige Winkelabhängigkeit der Resonanzfrequenz eines Films

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \sigma + \delta - \frac{1}{2}\chi_{Xe} \cos(2\theta) \right) \quad (4.8)$$

an<sup>9</sup>, wobei  $\theta$  der Winkel zwischen Oberflächennormale und  $\mathbf{B}$ -Feldrichtung ist.  $\delta$  ist der isotrope Wert der durch die Magnetisierung verursachten Frequenzverschiebung. Wie bereits erwähnt kann  $\sigma$  vernachlässigt werden, und bei Betrachtung der durch  $\chi_{Xe}$  verursachten relativen Frequenzverschiebung  $\Delta\nu/\nu_0 = \frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}$  vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$\Delta\nu/\nu_0 = \delta - \frac{1}{2}\chi_{Xe} \cos(2\theta) \quad (4.9)$$

Die maximale Änderung  $\Delta\nu_{\text{max}}/\nu_0 = \chi_{Xe}$  stimmt offensichtlich mit der oben erhaltenen maximalen relativen Änderung des lokalen  $\mathbf{B}_K$ -Feldes überein (s. Gl. 2.33). Der konstante Anteil  $\delta$  lässt sich mit Gl. 4.7 und  $H_D(\theta = 0^\circ) = -\chi_{Xe}H_0$  zu

$$\delta - \frac{1}{2}\chi_{Xe} \cos(0^\circ) = -\frac{2}{3}\chi_{Xe} \Rightarrow \delta = -\frac{1}{6}\chi_{Xe} \quad (4.10)$$

bestimmen<sup>10</sup>. Die erhaltenen Resultate dienen im folgenden zur Kalibrierung der numerischen Simulationen, mit denen der Einfluss des Iridium-Kristalls berechnet wurde.

**Der Iridium-Kristall** Für den Iridiumkristall muss der Feldbeitrag im Xenonfilm berechnet werden, also im Außenraum des Kristalls. Auf der einen Seite wird die Berechnung dadurch etwas vereinfacht, weil nur noch das makroskopische Feld zählt. Auf der anderen Seite treffen die allgemeinen Beschreibungen aus Kap. 2.1.3.1 nicht mehr zu, weil sie sich nur auf das Innere der magnetisierten Probe beziehen. Allerdings wird  $\mathbf{H}_D$  auch im Innern durch die dort angegebenen Überlegungen nur schlecht wiedergegeben, weil die Kristallgeometrie (vgl. Kap. 3.1) nicht durch ein Ellipsoid näherungsweise zu beschreiben ist.

Aus diesen Gründen wurde für die Berechnung der Suszeptibilitätsverschiebungen eine numerische Simulation verwendet.

---

<sup>9</sup>Diese Formel basiert auf [23].

<sup>10</sup>Raftery gibt in [48]  $\delta = -1/2\chi_{Xe}$  an.

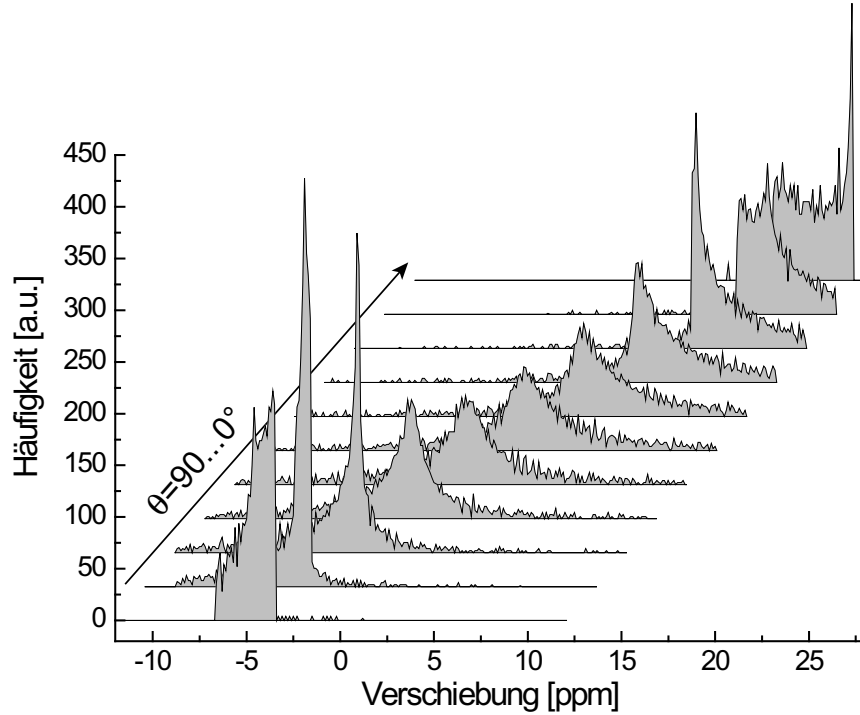


Abbildung 4.9: Ergebnisse der numerischen Simulation der Magnetisierung des Iridiumkristalls. Dargestellt ist die resultierende Verteilung der Frequenzverschiebungen des NMR-Signals im Xenonfilm.

**Die numerische Berechnung der Verschiebung** Zur Berechnung der Resonanzverschiebung, d. h. der  $\mathbf{B}$ -Feldänderung, müssen im Prinzip die Feldbeiträge der Magnetisierungen des Xenonfilms und des Iridiumkristalls für jeden Punkt im Film integriert werden. Dazu berechnet man das skalare magnetische Potential

$$\phi_m(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4.11)$$

mit  $\mathbf{H} = -\nabla\phi_m$  im Xenonfilm. Das Integral lässt sich mit Hilfe des Gaußschen Satzes, und weil  $\mathbf{M} = \text{const.}$  auf das endliche Volumen  $V$  des Films bzw. Kristalls beschränkt ist, zu dem Oberflächenintegral

$$\phi_m(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{S(V)} \frac{d\mathbf{f}' \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.12)$$

vereinfachen.

Da nur die Komponente in Richtung des äußeren Feldes  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$  relevant ist, genügt es, die z-Komponente  $H_z = -\partial_z \phi_m$  zu berechnen. Die im folgenden beschriebenen Rechnungen wurden von H. Jänsch durchgeführt [49].

Die Integration wurde vollständig numerisch in Mathematica ausgeführt. Zunächst wurde der Effekt des Xenonfilms ermittelt und mit den obigen Resultaten für Amplitude und konstanten Wert kalibriert. Da der Effekt homogen ist, wurden die Rechnungen für einen Punkt in der Mitte des Films durchgeführt.

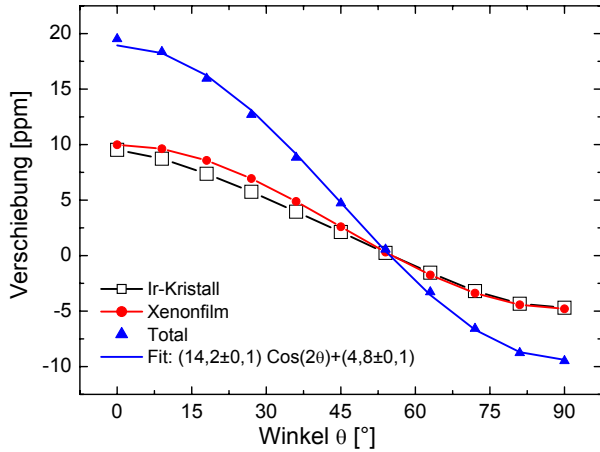


Abbildung 4.10: Die Winkelabhängigkeit der suszeptibilitätsbedingten Resonanzverschiebung des Xenonfilms. Gezeigt sind die Ergebnisse der numerischen Simulation für die Beiträge des Xenons und des Iridiumkristalls sowie die totale Verschiebung und die Fitkurve dazu.

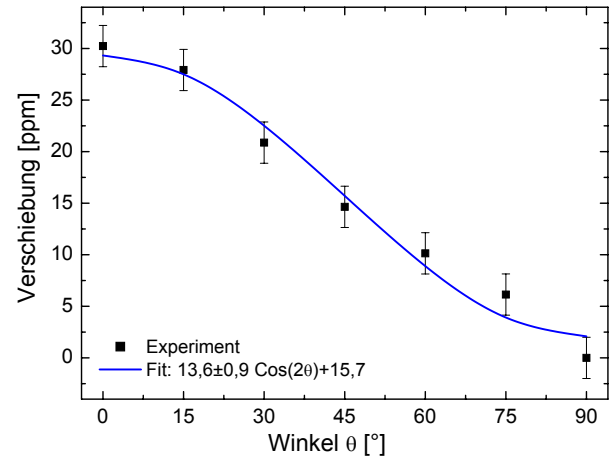


Abbildung 4.11: Die Winkelabhängigkeit der suszeptibilitätsbedingten Resonanzverschiebung des Xenonfilms. Gezeigt sind die Messdaten für die totale Verschiebung und die Fitkurve dazu. Der isotrope Wert wurde so gewählt, dass der Datenpunkt für  $\theta=90^\circ$  keine Verschiebung hat.

Im zweiten Schritt wurde dann der Beitrag der Iridium-Magnetisierung im Xenonfilm ausgerechnet. Weil dieser nicht homogen ist, wurde für ein Gitter von  $71 \times 71$  Punkten in der Ebene des Xenonfilms das resultierende Magnetfeld berechnet und anschließend alle Punkte, die im Xenonfilm liegen, ausgewertet. Die so bestimmten Verteilungen der Magnetfelder bzw. der Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit der Kristallstellung  $\theta$  sind in Abb. 4.9 gezeigt. Die Verteilungen sind jeweils ca. 2-4 ppm breit und führen zu einer Verschiebung der Resonanz zwischen -5 ppm bei  $90^\circ$  und +10 ppm bei  $0^\circ$ . Für die weitere Auswertung wurde der Schwerpunkt der Verteilungen bestimmt.

Die Ergebnisse der Simulationen für den Xenonfilm und den Iridiumkristall sind in Abb. 4.10 gezeigt. Die Winkelabhängigkeit der vom Kristall und vom Xenonfilm hervorgerufenen Effekte sind praktisch identisch, obwohl Iridium para- und Xenon diamagnetisch ist. Hier wirkt sich aus, dass die Magnetisierung einmal in der Quelle, nämlich dem Film selbst, das andere mal aber im Außenraum des Kristalls wirkt. Die Größe der durch den Film und den Kristall induzierten Resonanzverschiebungen sind zufällig fast gleich groß. Das liegt an der Dicke des Ir-Kristalls, die aus experimentellen Gründen gerade so gewählt worden war.

Für den Xenonfilm wird das Verhalten aus Gl. 4.9 und 4.10 durch die Simulationen sehr gut wiedergegeben. Die Verschiebung durch den Iridiumkristall kann durch die gleiche Funktion  $\Delta\nu/\nu_0 = \alpha_{\text{Ir}} \cos(2\theta) + \beta_{\text{Ir}}$  beschrieben werden, der Fit an die Daten liefert  $\alpha_{\text{Ir}} = 6,8 \pm 0,1$  ppm und  $\beta_{\text{Ir}} = 2,2 \pm 0,1$  ppm.

**Gesamtauswertung** Die tatsächliche Verschiebung des NMR-Signals ergibt sich aus der Summe der Beiträge des Xenons und des Iridiums. Die entsprechenden Datenpunkte sind



ebenfalls in Abb. 4.10 eingetragen. Durch diese Datenpunkte ist die gefittete Funktion  $\Delta\nu/\nu_0 = \alpha \cos(2\theta) + \beta$  eingezeichnet, die mit  $\alpha = 14,2 \pm 0,1$  ppm und  $\beta = +4,8 \pm 0,1$  ppm eine gute Beschreibung liefert.

In Abb. 4.11 sind die gemessenen Verschiebungen am Xenonfilm zusammen mit einem Fit derselben Funktion dargestellt. Im Rahmen der experimentellen Fehler beschreibt die Fitkurve die Daten gut, und der Wert für die Anisotropie liegt mit  $\alpha = 13,6 \pm 0,9$  auch in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Rechnungen. Die Abweichung beim konstanten Anteil wird durch die willkürliche Wahl des Datenpunktes bei  $\theta=90^\circ$  als Bezugspunkt für die gemessenen Verschiebungen verursacht.

**Folgerungen** Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rechnungen in guter Übereinstimmung mit den Messungen liegen und eine Aufschlüsselung der einzelnen Beiträge zur Gesamtverschiebung möglich ist. Das ist ein wichtiges Ergebnis für die Auswertung der winkelabhängigen Oberflächenuntersuchungen, da die Magnetisierung des Iridiumkristalls jede NMR-Messung auf der Oberfläche beeinflusst. Dieser Effekt kann durch Korrektur der gemessenen Verschiebungen um

$$\Delta\nu/\nu_0 = (6,8 \cos(2\theta) + 2,2) \text{ ppm} \quad (4.13)$$

berücksichtigt werden.

#### 4.2.4 Winkelabhängigkeit der Linienbreite

Das Verhalten der Linienbreite des Xenonfilms für die Kristallstellung  $\theta = 90^\circ$  wurde bereits bei den Polarisationsmessungen in Kap. 4.1.2 ausführlich diskutiert. Die wichtigsten Punkte sind:

1. Die Linienbreite kann für  $P_z \rightarrow 0$  durch Dipol-Dipol-Verbreiterung im Festkörper und Magnetfeldinhomogenitäten im  $B_0$ -Feld sowie durch Suszeptibilitätseffekte erklärt werden.
2. Für hohe Polarisierungen wird das NMR-Signal erheblich schmaler.

Für die drei Kristall-Orientierungen  $\theta = 0, 75$  und  $90^\circ$  ist der Verlauf der Halbwertsbreite der NMR-Linie in Abb. 4.12 dargestellt. Bei  $90$  und  $75^\circ$  erkennt man den gewohnten Verlauf, d. h. die Linienbreite ist durch die hohe Polarisation anfangs stark reduziert. Die Drehung des Kristalls um  $15^\circ$  nach dem ersten Puls (vgl. Kap. 4.2.1) beschleunigt allerdings die Annäherung der Breite an den Wert für niedrige Polarisation bei der Messung mit  $\theta = 75^\circ$  etwas im Vergleich zur Messung bei  $90^\circ$ .

Einen völlig anderen Verlauf zeigt die Linienbreite aber für  $\theta = 0^\circ$ . Während die Linie beim ersten Puls noch sehr schmal ist, entspricht ihre Breite ab dem zweiten Puls sehr genau dem Wert für den nur schwach polarisierten Xenonfilm von rund 650 Hz. Für Kristallstellungen zwischen  $0$  und  $60^\circ$  ist der Verlauf qualitativ identisch, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die entsprechenden Daten hier nicht gezeigt. Die Frequenzverschiebungen (Abb.



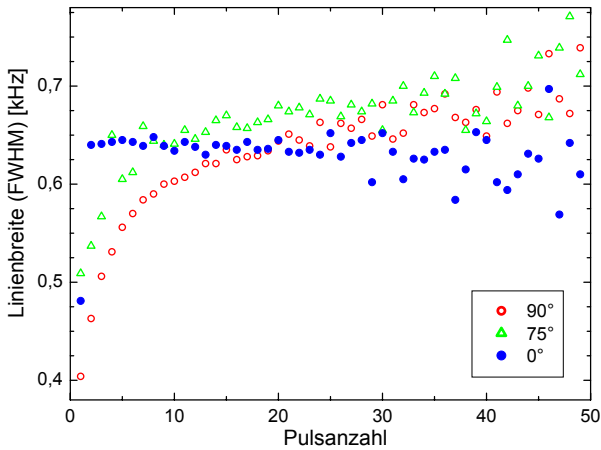


Abbildung 4.12: Die Winkelabhängigkeit der Linienbreite des Xenonfilms für drei Kristall-Orientierungen  $\theta = 0, 75$  und  $90^\circ$ .

4.6 und 4.7) zeigen dagegen diesen Sprung nicht und belegen eindeutig, dass der Film noch hoch polarisiert ist.

Eine Erklärung für das hier beobachtete Verhalten gibt es zur Zeit nicht. Der genaue Zusammenhang zwischen der Linienbreite und der Polarisation ist auch in der Literatur noch nicht geklärt. Es besteht lediglich der Verdacht, dass es sich um ein Artefakt handelt, das mit dem in Kap. 4.2.2 diskutierten Signalverlust zusammenhängen könnte.

### 4.3 Begleitende NMR-Untersuchungen

In den folgenden Abschnitten sollen einige für die NMR relevante experimentelle Aspekte näher untersucht werden. Da der Erfolg der Arbeit ganz wesentlich von der Polarisation des Xenons abhängt, sind Erkenntnisse über Vorhandensein und Ursachen von Relaxation besonders wichtig. Das für die Messungen verwendete Xenon wird portionsweise polarisiert und dann für mehrere Minuten in der stickstoffgekühlten Kühlfalle aufbewahrt, bis es vollständig aufgebraucht ist. Aus früheren Arbeiten [17] war bereits bekannt, dass es dabei zu relativ starker Relaxation kommt. Dieser Umstand wurde nochmals untersucht, da inzwischen eine neue Kühlfalle eingebaut worden war.

Außerdem wurde die Relaxation von Xenonfilmen auf der Kristalloberfläche untersucht. Die Filme wurden dabei einmal direkt auf der Oberfläche des Metallkristalls aufgebracht, zum anderen wurde der Kristall vorher mit einer Monolage Kohlenmonoxid präpariert. Das Ziel dieser Experimente war festzustellen, ob die Relaxationszeit durch den Kontakt zum Metall verkürzt wird. Daraus hätten sich sowohl Anhaltspunkte für Spindiffusion im Xenon-Festkörper als auch die Relaxationszeit der Xenon-Monolage auf der Metalloberfläche ergeben können.

Schließlich wird im letzten Abschnitt ein Vergleich der Stärken der NMR-Signale für verschiedene Messbedingungen angestellt.

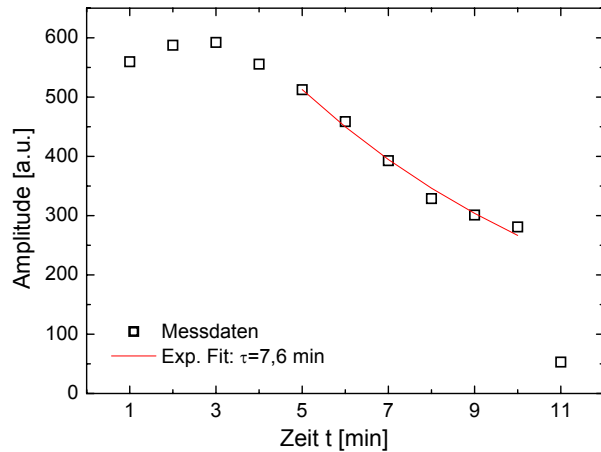


Abbildung 4.13: Die Relaxation in der Kühlfalle. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Amplitude des NMR-Signals des langsam auf den Kristall aufwachsenden Films und ein exponentieller Fit an Datenpunkte 5–10.

### 4.3.1 Relaxation in der Kühlfalle

**Durchführung** Um die Relaxationszeit des in der Kühlfalle ausgefrorenen Xenons zu untersuchen wurde diese wie für eine normale Messung mit polarisiertem Gas gefüllt und anschließend unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wie in Kap. 3.3.4.1 beschrieben langsam wieder entleert. Das in die UHV-Kammer strömende Gas wurde auf dem Iridiumkristall ausgefroren, indem dieser auf unter 50 K abgekühlt wurde, und in Abständen von einer Minute wurden an dem aufwachsenden Film 10 NMR-Messungen durchgeführt. Anschließend wurden noch NMR-Messungen mit einem zeitlichen Abstand von 0,2 s gemacht. Der Pulswinkel betrug  $90^\circ$ , wodurch die gesamte Polarisation des in der Zeit zwischen zwei Pulsen aufgebrauchten  $^{129}\text{Xe}$  in das Signal eingeht und anschließend zerstört ist. Die Amplituden der so erhaltenen NMR-Linien sind in Abb. 4.13 dargestellt.

**Auswertung** Für dieses Experiment würde man einen exponentiellen Abfall der Amplitude erwarten, dessen Zeitkonstante der Relaxationszeit in der Kühlfalle entspricht. Diese Annahme trifft jedoch offensichtlich für die erste Hälfte der Messungen nicht zu. Das Ergebnis der Messungen lässt sich aber erklären, wenn man drei Punkte berücksichtigt, in denen das Experiment die Voraussetzungen nicht perfekt erfüllt:

- Der Pulswinkel beträgt nicht exakt  $90^\circ$ . Das führt zunächst zu einer Art Akkumulationsprozess, der jedoch mit der Zahl der NMR-Pulse abnimmt;
- Die Messung gibt nur dann den Verlauf der Relaxation wieder, wenn zwischen zwei Messungen immer die gleiche Menge Xenon auf dem Kristall deponiert wird. Aus der in Abb. 3.9 dargestellten Zeitabhängigkeit des Xenonflusses entnimmt man, dass der Fluss im Laufe von acht Minuten auf etwa 0,75 des Anfangswertes abnimmt, was einer zusätzlichen scheinbaren Relaxation mit einer Zeitkonstante  $\tau_F = 27,8$  min entspricht;
- Für den ersten Datenpunkt ist die genaue Länge der Adsorptionsphase nicht bekannt, und durch eine leichte Drucküberhöhung am Anfang wird die adsorbierte Xenonmenge zusätzlich verfälscht.

Mit Hilfe eines Modells, das die genannten Details berücksichtigt, lässt sich der zeitliche Verlauf der Signalamplituden zwar beschreiben, aber nur unter der Annahme eines deutlich zu kleinen Pulswinkels. Daher wurde für die Auswertung der Daten ein einfacherer Ansatz gewählt: Es wurde nur die zweite Hälfte der Messungen verwendet, bei der die Anfangseffekte keine Rolle spielen. Der in Abb. 4.13 gezeigte Fit einer einfachen Exponentialfunktion  $A(t) = A_0 \exp(-t/\tau_{\text{Exp}})$  an diese Datenpunkte ergibt eine experimentelle Zeitkonstante von  $\tau_{\text{Exp}} = 7,6$  min. Unter Berücksichtigung der genannten Abnahme des Gasflusses erhält man für die Relaxation in der Kühlfalle

$$\tau = \frac{\tau_F \tau_{\text{Exp}}}{\tau_F - \tau_{\text{Exp}}} = 10,5 \text{ min} \quad . \quad (4.14)$$

**Diskussion** Das Ergebnis bedeutet, dass bei einer Messung unter niedrigem Fluss, die etwa sechs bis acht Minuten dauert, die Polarisierung des Xenons auf die Hälfte des Anfangswertes abnimmt. Eine entsprechende Abnahme der Amplitude kann bei NMR-Messungen auf dem mit CO präparierten Kristall beobachtet werden. Die Auswertung dieser Messungen liefert wegen der deutlich schlechteren Signalqualität im Vergleich zu den Messungen am Festkörper leider keine genauen Ergebnisse für die Relaxation in der Kühlfalle. Die Mittelung der Daten aus vier zufällig ausgewählten Messungen ergab eine deutlich kürzere experimentelle Zeitkonstante von  $\tau_{\text{Exp}} = 5,6$  min und damit für die tatsächliche Relaxationszeit (wie oben)  $\tau = 7,1$  min.

Eine vergleichbare Messung mit LAr-Kühlung wurde wegen der dabei auftretenden starken Flussschwankungen (vgl. Abb. 3.10) nicht durchgeführt.

### 4.3.2 Relaxation des Xe-Festkörpers auf der Kristalloberfläche

**Durchführung** Die Durchführung der Messungen zur Bestimmung der  $T_1$ -Relaxationszeit des Xenonfilms ist im Wesentlichen identisch mit der in Kap. 4.1 geschilderten Durchführung der Polarisationsmessungen. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass der zeitliche Abstand der ersten 24 Pulse auf 30 s verlängert wurde, während er für die restlichen Pulse bei den üblichen 0,2 s belassen wurde. Aus dem Unterschied der Depolarisation pro Puls zwischen den ersten 24 und den restlichen Spektren lässt sich die Relaxation des Xenonfilms ermitteln.

Die Filme wurden sowohl auf der gereinigten Ir(111)-Oberfläche als auch auf dem mit einer Monolage CO bedeckten Kristall adsorbiert. Für beide Oberflächenpräparationen wurden an den Filmen Messungen zwischen 26 und 53 K durchgeführt.

Ein typischer Amplitudenverlauf<sup>11</sup> für eine solche Messung ist in Abb. 4.14 dargestellt. Die exponentielle Abnahme und der Unterschied in den Relaxationskonstanten der beiden Messphasen ist gut zu erkennen.

---

<sup>11</sup>Für die Auswertung wurde die Anfangsamplitude der Zeitspektren verwendet.

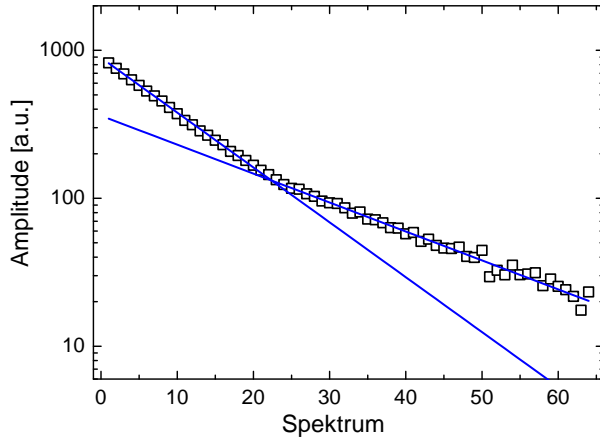


Abbildung 4.14: Der Amplitudenverlauf bei einer Relaxationsmessung an einem Xenonfilm auf CO/Ir(111) bei 46 K. Die Spektren wurden mit einem Abstand von 30 s (1–24) bzw. 0,2 s (ab 25) aufgenommen. Außerdem sind die exponentiellen Fitkurven an die beiden Teile der Messung eingezeichnet.

**Auswertung** Für jeden Teil der Messung wurde die Relaxationskonstante, d. h. die Amplitudendifferenz und damit der Polarisationsunterschied pro Puls, bestimmt. Im zweiten Teil entspricht das gerade der durch den Puls verursachten Depolarisation, während im ersten Teil die zusätzliche Relaxation während der Zeit zwischen zwei Pulsen insgesamt einen größeren Polarisationsverlust verursacht. Analog zur Auswertung im vorangegangenen Abschnitt kann daraus mit Gl. 4.14 die Relaxation im Xenonfilm berechnet werden. Die so erhaltene Relaxationszeit liegt bei  $\tau = 15 \pm 1,8$  min. Für die beiden unterschiedlichen Oberflächenpräparationen und die verschiedenen Temperaturen konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

**Diskussion** In der Literatur [50] werden für  $^{129}\text{Xe}$  im Festkörper bei Temperaturen unter 100 K Relaxationszeiten von einigen Stunden, bei sehr tiefen Temperaturen sogar einigen 100 Stunden, berichtet. Die genannte Relaxationszeit von rund 15 Minuten erscheint dagegen extrem kurz.

Eine mögliche Erklärung wurde in [17] diskutiert. In dem Xenonstrom aus der Kühlfalle lassen sich auch geringe Mengen Sauerstoff nachweisen ( $n(\text{O}_2)/n(\text{Xe}) \simeq 10^{-5}$ ). Dieser könnte sich im Xenonfilm lösen und bildete dann eine paramagnetische Verunreinigung, die zu Spin-Gitter-Relaxation führt. Die beobachteten Relaxationszeiten lassen sich damit unter Annahme von  $T_{1,e} \simeq 5 \cdot 10^{-8}$  s für die Elektronenspins im  $\text{O}_2$  quantitativ erklären. Eine Bestätigung für diesen Mechanismus steht noch aus.

Einen Hinweis darauf, dass es sich bei den kurzen Zeiten möglicherweise um ein Artefakt handelt, liefert eine Messung, bei der die Wartezeit zwischen den Pulsen auf 45 s verlängert wurde. Die Auswertung dieser Messung ergibt eine Relaxationszeit von knapp 22 Minuten. Eventuell skaliert also die Relaxationszeit mit der verwendeten Wartezeit.

Eine mögliche Ursache dafür könnte mit der relativ kurzen Zeit zwischen den Pulsen im zweiten Teil der Messungen, der als Referenz dient, zusammenhängen. Hier könnte es evtl. zu Effekten kommen, die einem Spinecho vergleichbar sind (*time reversal* bzw. *solid echo*, [51]) und damit das Ergebnis verfälschen.

### 4.3.3 Vergleich der Signalstärken für verschiedene Dosierungsmethoden

Trotz der Verwendung von polarisiertem Xenon und dem damit verbundenen Signalgewinn von über fünf Größenordnungen zeigte sich, dass das Signal einer auf der Einkristalloberfläche adsorbierten Monolage äußerst schwach ist. Aus dem Vergleich der Signalstärken dieser Messungen mit den starken Signalen, die man bei Messungen am Xenon-Festkörper erzielt, erhält man Anhaltspunkte dafür, wie gut die vorhandene Magnetisierung der Xenonkerne ausgenutzt wird. Das Ergebnis ist, dass hier noch viel Raum für Verbesserungen vorhanden ist.

**Datenerhebung** Für den Vergleich der Signalstärken wurden die folgenden Messungen herangezogen:

1. Die bereits in Kap. 4.1 verwendete Messung an einem Xenonfilm, der durch Auftauen der Kühlfalle bei sehr tiefer Kristalltemperatur aufgebracht wurde. Die Signalstärke wurde aus der Amplitude des ersten Spektrums unter Berücksichtigung des Pulswinkels ermittelt;
2. Die Messung zur Relaxation der Kühlfalle (Kap. 4.3.1), d. h. an einem Xenonfilm, der bei etwas höherer Temperatur und niedrigem Fluss aufgebracht wurde;
3. Eine Messung aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des NMR-Signals auf dem mit CO präparierten Kristall. Die Kühlfalle wurde mit flüssigem Stickstoff betrieben und die Kristalltemperatur liegt nur etwa drei Kelvin über dem Punkt, ab dem sich ein Xenonfilm bildet. Es wurden 160 Spektren aufsummiert um die Signalstärke zu berechnen;
4. Eine weitere Messung auf dem mit CO präparierten Kristall, die zur Untersuchung der Winkelabhängigkeit des Signals gehört. Die Kristallstellung bei dem verwendeten Datensatz war  $\theta = 80^\circ$  und der Pulsabstand war etwas geringer als bei der obigen Messung 3, während die anderen Parameter übereinstimmen. Für die Ermittlung der Signalstärke wurden 512 Spektren verwendet;
5. Die letzte untersuchte Messung wurde auf der metallischen Iridium-Oberfläche bei hohem Xenonfluss durchgeführt. Die Temperatur liegt knapp unterhalb derjenigen des TPD-Peaks der ersten Lage, aber mehr als 30 K über der Desorptionstemperatur der Multilage. Die Signalstärke wurde aus der Summe von 640 Spektren ermittelt.

Die wichtigsten Parameter und die Ergebnisse sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

| Messung     | Temp.<br>[K] | Ads.-Rate<br>[ML/s] | Pulsrate<br>[1/s] | Relative<br>Sig.-Stärke | eff. Xe-Menge<br>[ML/Puls] |
|-------------|--------------|---------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1: Film     | 35           | gepulst             | einzeln           | 1                       | 2000                       |
| 2: Film     | < 50         | 4                   | 1/60              | 1,32                    | 260                        |
| 3: Xe/CO/Ir | 61           | 4                   | 1,4               | 0,03                    | 0,38                       |
| 4: Xe/CO/Ir | 61           | 4                   | 2                 | 0,05                    | 0,20                       |
| 5: Xe/Ir    | 91           | 40                  | 10                | 0,13                    | 0,41                       |

Tabelle 4.1: Vergleich der NMR-Signalstärken für verschiedene Messbedingungen.

**Auswertung** Bei der Auswertung wurde neben der Amplitude  $A$  auch die Linienbreite (FWHM)  $\Delta f$ , die mittlere Polarisation  $\overline{P}_z$ , der Pulswinkel  $\phi$  und die Samplingparameter in Form eines Korrekturfaktors  $c_S$ <sup>12</sup> berücksichtigt so weit dies möglich war. Die relative Signalstärke  $S$  ergibt sich dann als

$$\frac{S}{S_0} = \frac{A \Delta f}{\sin(\phi) \overline{P}_z} c_S \quad . \quad (4.15)$$

Für  $S_0$  wurde die Signalstärke der Messung 1 eingesetzt.

**Diskussion** Die beiden Messungen am Xenon-Festkörper liefern im Rahmen der Ungenauigkeit, die vor allem durch die fehlende Kenntnis der Xenonmenge bestimmt wird, die gleiche Signalstärke. Das bedeutet, dass der Anteil des adsorbierenden Xenons trotz der sehr unterschiedlichen Dosierungsmethode etwa gleich groß ist.

Dagegen ist das Signal bei den Messungen auf der kohlenmonoxidbedeckten Oberfläche etwa 25 mal schwächer. Ein großer Teil des zur Verfügung stehenden Xenons wurde also offensichtlich nicht genutzt. Durch eine Änderung der Versuchsparameter ist hier eventuell noch eine deutliche Steigerung der Signalstärke möglich.

Auf der metallischen Oberfläche ist das Signal rund dreimal stärker als auf der CO-bedeckten, im Vergleich zu den ersten beiden Messungen ist es aber immer noch sehr schwach.

In der letzten Spalte von Tab. 4.1 ist die effektive Menge an polarisiertem Xenon pro Puls berechnet, die eine entsprechende Signalstärke hervorrufen würde. Als Grundlage wurde für die Messung 1 eine Gesamtmenge von 2000 ML angenommen (Kap. 4.1.1). Bei Messung 2 entspricht die effektive Xenonmenge gut der in 60 s adsorbierten Menge von etwa 240 ML, während sie für die Messungen 3–5 jeweils nur etwa 10 % der pro Puls adsorbierten Menge entspricht.

Dies legt die Vermutung nahe, dass der Grund für die schlechte Ausnutzung der vorhandenen Magnetisierung in dem dynamischen Austauschprozess zu suchen ist.

<sup>12</sup>Hier wird durch  $c_S$  lediglich die unterschiedliche Zahl der Samples bei den verschiedenen Messungen berücksichtigt, durch die die Amplitude im Fourierspektrum bei ansonsten identischen Zeitsignalen verändert wird. Es ist  $c_S = \sqrt{2}$  bei den Messungen 3 und 4,  $c_S = 1$  sonst.

## 4.4 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) erfüllt im Rahmen dieser Arbeit zwei Aufgaben:

1. Sie erlaubt — zumindest in gewissem Umfang — die Charakterisierung der Oberfläche des Einkristalls. Als einziger Analysemethode, die zur Verfügung stand, kommt ihr dabei besondere Bedeutung zu;
2. Aus den TPD-Spektren kann man für verschiedene Oberflächenpräparationen die Temperaturbereiche ablesen, in denen die Desorptionsrate der Xenonatome der ersten Lage ungefähr der Adsorptionsrate entspricht. Das bedeutet, dass sowohl ein schneller Austausch der adsorbierten Atome erfolgt als auch eine gut gefüllte Monolage vorhanden ist. Unter diesen Bedingungen lässt sich das stärkste NMR-Signal messen, so dass die Kenntnis dieser Temperaturbereiche für die erfolgreiche Durchführung der NMR-Experimente essentiell ist.

**Durchführung** Das Prinzip der thermischen Desorptionsspektroskopie ist recht einfach. Zunächst wird die Oberfläche mit dem gewünschten Adsorbat belegt (wenn es nicht in Form einer Verunreinigung bereits vorhanden ist), dann wird der Kristall möglichst gleichmäßig aufgeheizt. Daraufhin desorbieren die auf der Oberfläche sitzenden Teilchen und können mit einem Massenspektrometer nachgewiesen werden.

In Abb. 4.15 sind Xenon-Desorptionsspektren für drei verschiedene Präparationen des Iridiumkristalls dargestellt. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 4 K/s. Die Präparation wurde genauso wie für die NMR-Messungen durchgeführt. Für CO ist sie in Kap. 5.1.1, für CH<sub>3</sub>C in Kap. 5.2.1 und für die reine Ir-Oberfläche in Kap. 5.3.1 beschrieben.

**Diskussion** Für keines der untersuchten Systeme konnte in der Literatur ein Vergleichsspektrum gefunden werden. Für die Diskussion des untersten Spektrums, das die Desorption von der sauberen Ir(111)-Oberfläche zeigt, wird daher auf die sehr ausführliche Arbeit [52] von Schlichting über die Adsorption und Desorption von Edelgasen auf Ru(001) zurückgegriffen. Abb. 4.16, zitiert aus dieser Arbeit, zeigt die Desorption von Xenon für Bedeckungen von unter einer bis über vier Monolagen. Es lassen sich vier Peaks identifizieren, die mit aufsteigender Temperatur der Desorption der Multilage, d. h. der dritten und höheren Lagen, bei 60–61 K, der zweiten Lage bei 64 K, einem Phasenübergang der ersten Lage bei 73 K und schließlich der ersten Lage selbst bei 89 K zugeordnet werden.

Für die Desorption von Xe/Ir(111) erwartet man außer für die erste Lage das gleiche Verhalten. In Abb. 4.15 unten lassen sich zumindest drei Peaks deutlich erkennen. Sie liegen bei 58, 62 und 93 K. Die ersten beiden Peaks können der Multilage bzw. der zweiten Lage zugeordnet werden, die Abweichung von zwei Kelvin liegt im Rahmen des absoluten Fehlers der Temperaturmessung. Das Desorptionsmaximum mit der höchsten Temperatur entspricht der ersten Lage, die offensichtlich auf Iridium etwas stärker gebunden ist als auf Ruthenium.

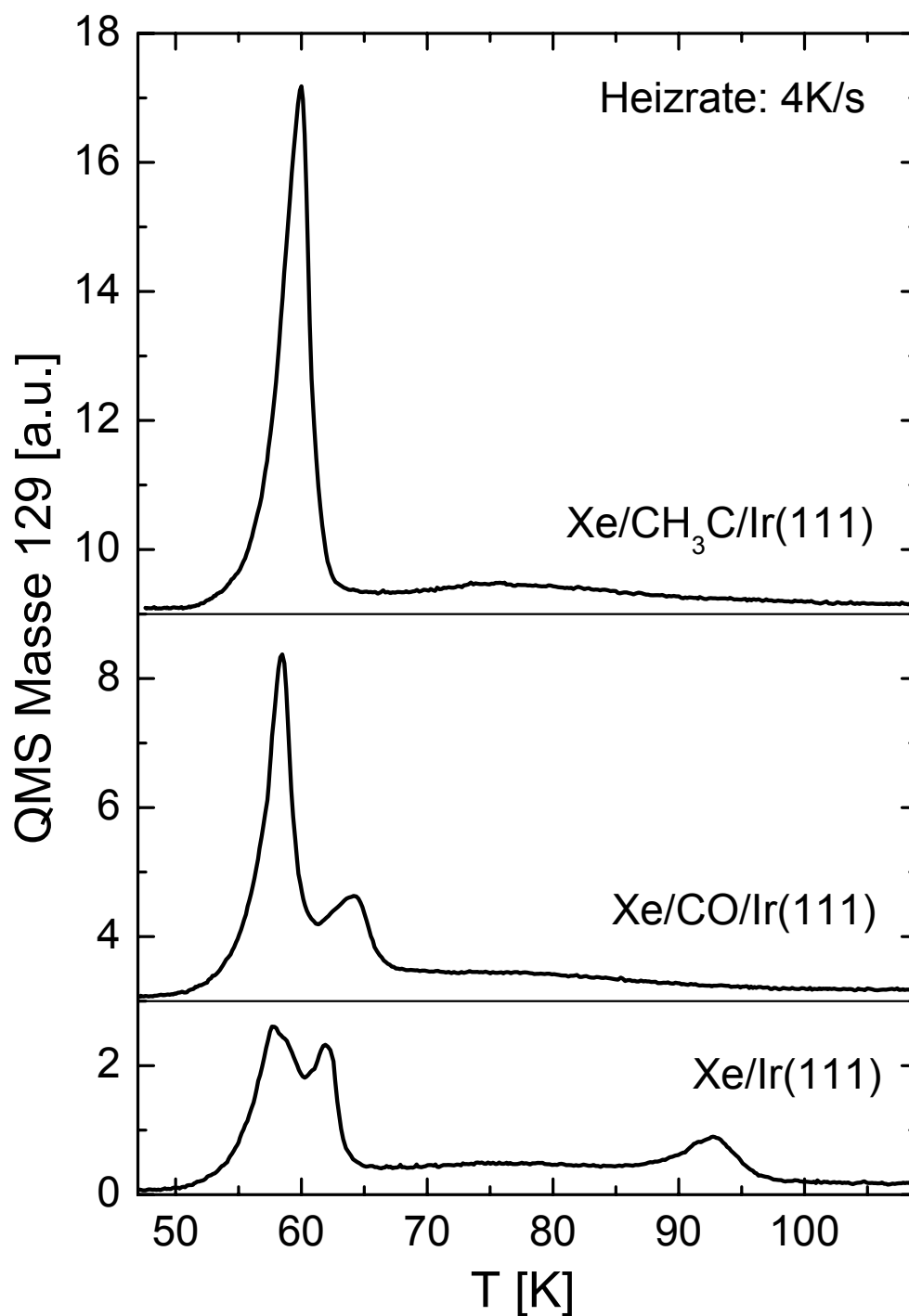


Abbildung 4.15: Die TPD-Spektren von Xe auf drei verschiedenen Präparationen des Ir(111)-Kristalls. Die Belegung betrug 7,5 L für Xe/Ir und Xe/CO/Ir sowie 10 L für Xe/CH<sub>3</sub>C/Ir.



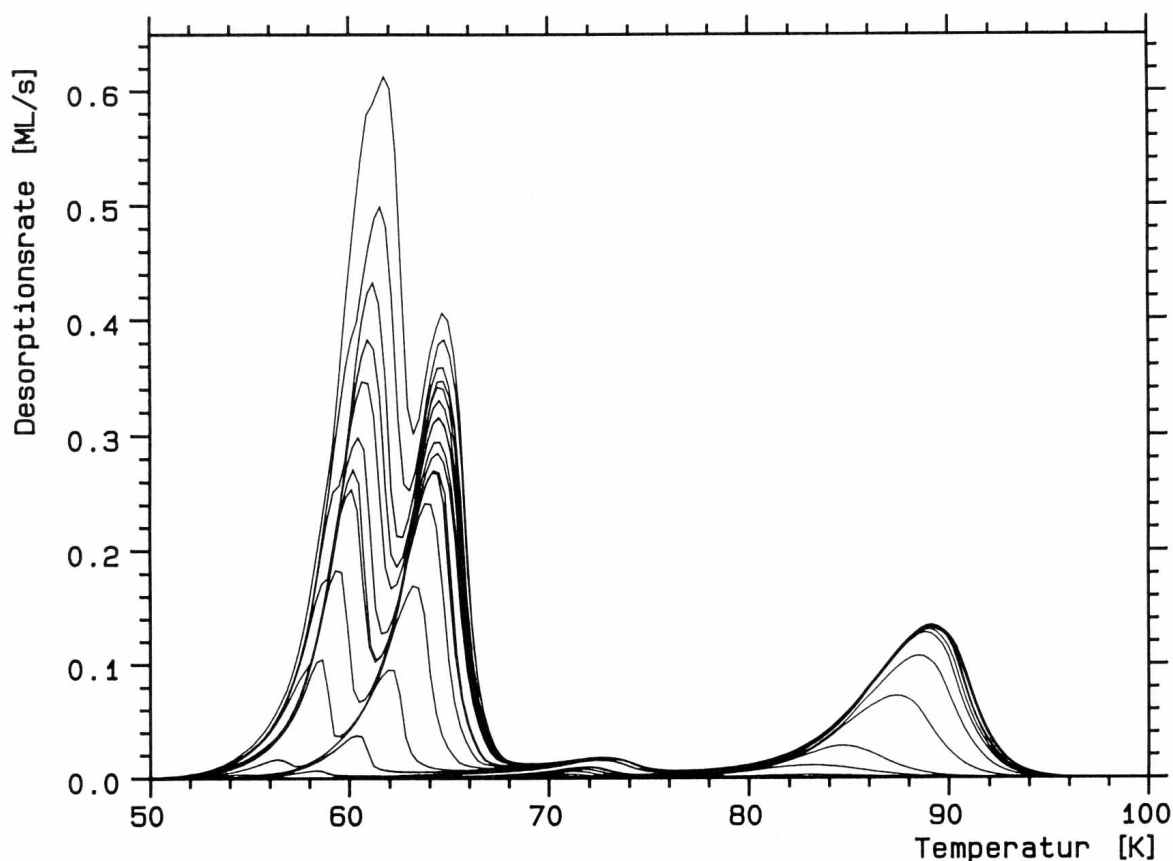


Abbildung 4.16: TPD-Spektren von Xe auf Ru(001) aus [52] in linearer Darstellung, aufgenommen mit einer Heizrate von 1 K/s.

Im Bereich zwischen 70 und 80 K ist eine leicht erhöhte Desorptionsrate zu erkennen, die wiederum dem Phasenübergang zuzuordnen ist.

Anhand dieses Spektrums lassen sich Verunreinigungen der Ir(111)-Oberfläche erkennen, da sich der Peak der ersten Lage nur auf der sauberen Oberfläche beobachten lässt. So verschwindet dieser Peak zum Beispiel, wenn man die Kristalloberfläche längere Zeit dem Restgas aussetzt. Bereits geringe Kohlenstoffverunreinigungen führen laut [52] dazu, dass der Desorptionspeak des Phasenüberganges bei 73 K in eine kontinuierliche Desorption übergeht. Dies ist in der Tat für die hier gemessenen TPD-Spektren zu beobachten. Damit bestätigen sich auch die Erwartungen in Bezug auf die nicht optimal saubere Präparation der Einkristalloberfläche aufgrund der beschränkten Reinigungsmöglichkeiten.

Der Hochtemperatur-Peak verschwindet auch, wenn die Oberfläche wie im mittleren Spektrum in Abb. 4.15, das nur den Multilagenpeak und ein weiteres Desorptionsmaximum bei 64 K zeigt, mit einer Monolage CO bedeckt ist. Aufgrund der leicht erhöhten Temperatur kann man das zweite Maximum der Desorption aus der ersten Lage zuordnen. Die Bindungsenergie der ersten Lage auf CO ist offensichtlich nur wenig größer als die von Xenon auf Xenon.

Im obersten Spektrum der Abb. 4.15 ist die Desorption von Xenon auf der mit Ethen

behandelten Oberfläche aufgetragen. Es ist nur noch ein Peak bei 60 K sichtbar. Die im Vergleich zu den anderen beiden Spektren etwas höhere Temperatur dieses Multilagenpeaks lässt sich durch eine Verschiebung erklären, die durch die höhere Belegung verursacht wird. Dieser Effekt ist in Abb. 4.16 zu beobachten. Ein Desorptionsmaximum, das mit der ersten Lage in Verbindung gebracht werden könnte, ist nicht zu erkennen.

Sowohl das obere als auch das mittlere Spektrum zeigen noch Desorption zwischen 70 und 80 K, deren Herkunft nicht vollständig geklärt werden konnte. Eine Ursache ist möglicherweise die nicht vollständige Bedeckung der metallischen Oberfläche des Kristalls mit Adsorbatmolekülen, also die nicht perfekte Präparation.

Bei allen Spektren sind außerdem weitere Quellen für Xenondesorption zu berücksichtigen. Außer auf der Vorderseite adsorbiert Xenon auch auf dem Rand und der Rückseite des Kristalls sowie auf den Haltedrähten und den Heizstromleitungen. Insbesondere die letzten zwei können die Spektren verfälschen, weil sie sich während der Messung langsam erwärmen<sup>13</sup>.

**Fazit** Im Temperaturbereich um das Desorptionsmaximum liegt die Rate, mit der das Adsorbat die Oberfläche verlässt, zwischen 0,1 und 10 ML/s (vgl. Abb. 4.16), während die Adsorptionsrate je nach Kühlung der Kühlfalle vier oder etwa 40 ML/s beträgt (s. Kap. 3.3.4.4).

Das bedeutet, dass die Kristalltemperatur gleich der Peaktemperatur oder knapp oberhalb davon gewählt werden sollte, um einen optimalen Austausch des Xenons auf der Oberfläche und gleichzeitig genügend lange Aufenthaltszeiten zu erzielen. Im Einzelnen bedeutet das also für die saubere Ir(111)-Oberfläche Temperaturen ab 93 K bzw. 64 K für die mit CO und 60 K für die mit Ethen präparierte Oberfläche.

---

<sup>13</sup>Dies gilt tatsächlich nur für den W-Haltedraht (s. Kap. 3.2.2.2). Der WRe-Draht erwärmt sich sehr schnell und führt immer zu einem kleinen Xe-Peak im TDS bevor der Kristall warm wird.

# Kapitel 5

## $^{129}\text{Xe}$ -NMR auf Einkristalloberflächen

Arbeiten von Bifone *et al.* [9] und Mannstadt [11, 53] über Xenon-NMR auf Platin zeigen übereinstimmend, dass für  $^{129}\text{Xe}$  auf diesem metallischen Substrat sehr kurze  $T_1$ -Zeiten von wenigen Millisekunden zu erwarten sind. Dieses legte die Vermutung nahe, dass auch mit dem geplanten Vorgehen kein messbares Signal auf der Ir(111)-Oberfläche zu erwarten wäre.

Um die Wechselwirkung mit dem Metall zu verringern und somit die Relaxationszeiten zu verlängern wurde die Oberfläche für die ersten Experimente mit einer molekularen Pufferschicht versehen. Die Wahl fiel u. a. auf CO, weil das Adsorptionsverhalten dieses Moleküls für viele Oberflächen gut untersucht und die Präparation einer Monolage relativ einfach ist. Die NMR-Experimente auf der so behandelten Oberfläche werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Die gute Signalqualität machte die Behandlung mehrerer Fragestellungen möglich.

Die Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung auf eine Änderung des Substrats wurde durch die Adsorption von Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) untersucht. Dabei bildet sich auf dem Metall das Ethylidin<sup>1</sup> genannte Molekül  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ . Diese Experimente sind im zweiten Abschnitt geschildert.

Trotz der genannten Bedenken wurden schließlich auch Experimente auf der sauberen Ir(111)-Oberfläche erfolgreich durchgeführt. Ihnen ist der letzte Abschnitt dieses Kapitels gewidmet.

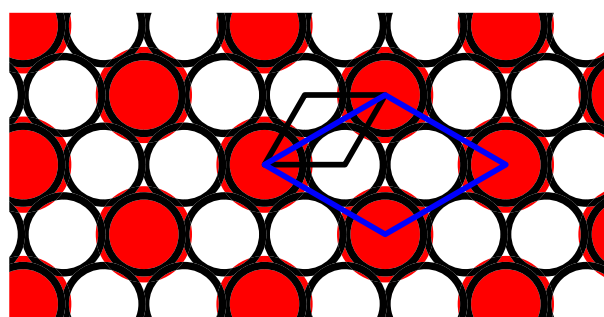
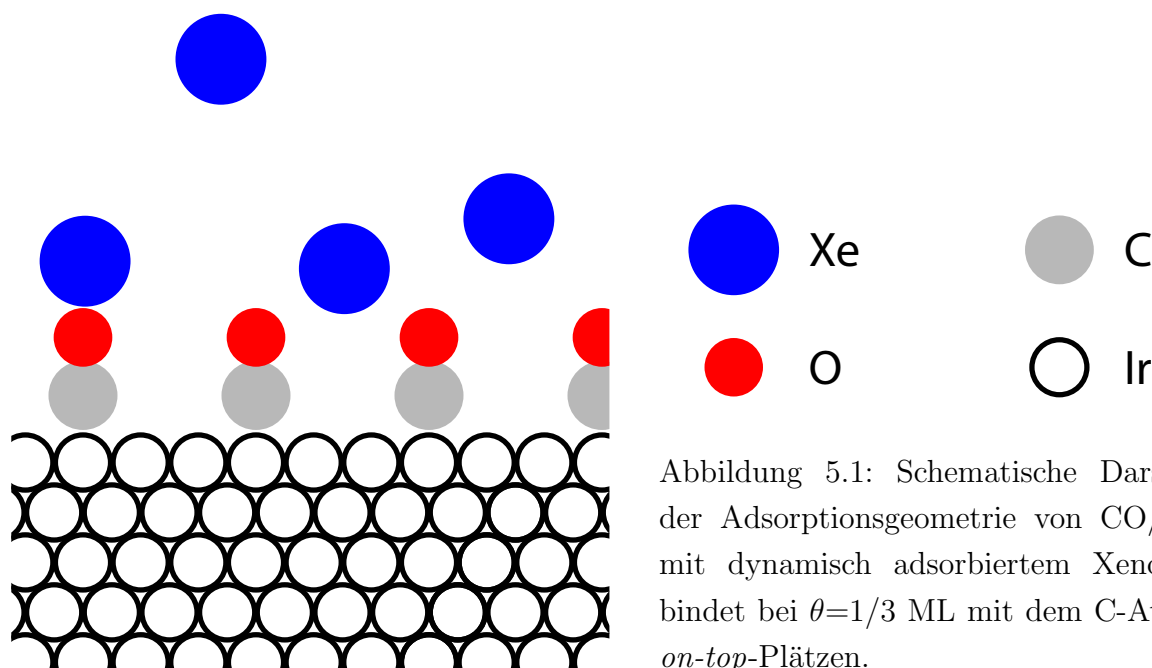
### 5.1 NMR an $^{129}\text{Xe}$ auf CO/Ir(111)

#### 5.1.1 Präparation und Durchführung

**Literatur** Kohlenmonoxid ist eines der Standardmoleküle in der Oberflächenforschung. Die Adsorption von CO auf Ir(111) wird seit langem studiert (Comrie und Weinberg [54], Hagen *et al.* [55]). Für den hier gewünschten Zweck, eine Pufferlage zwischen die metallische Kristalloberfläche und das adsorbierte Xenon zu erhalten ist besonders interessant, dass

---

<sup>1</sup>Englisch: ethyldyne



CO auf Ir(111) molekular adsorbiert und auf Übergangsmetallen nahezu senkrecht auf der Oberfläche steht [56], wobei es mit dem C-Atom an das Metall gebunden ist (s. Abb. 5.1).

Die Arbeit [57] von Lauterbach *et al.* aus dem Jahr 1996 gibt einen guten Überblick über frühere Arbeiten und geht der Frage nach der Struktur der CO-Monolage nach. Mit Hilfe von FT-IRAS, TDS und LEED kommen sie zu folgendem Ergebnis: Es existieren drei mit TDS unterscheidbare Adsorptionszustände, die nacheinander gefüllt werden, und die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist anfangs nahezu 1, nimmt aber mit steigender Bedeckung ab. Belegung bei 300 K ergibt, dass der erste Zustand nach 4 L gefüllt ist und die Bedeckung dann  $\theta = 1/3$  ML<sup>2</sup> beträgt. Die CO-Moleküle bilden eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur<sup>3</sup> und befinden sich auf *on-top*-Plätzen (s. Abb. 5.2).

Bei weiterer Belegung wird der zweite Zustand gefüllt, bis in TDS bei Belegungen oberhalb 100 L ein zweiter Peak entsteht. Die Bedeckung beträgt dann  $\theta \approx 0,5$  ML, die zusätzlichen CO-Moleküle führen zu einer Kompression der Adsorbatschicht und die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Struktur weicht kontinuierlich der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  R30°-Struktur bei  $\theta=7/12$ . Die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist hier bereits stark reduziert. Die maximale von Lauterbach ermittelte

<sup>2</sup>Die Bedeckung ist bezogen auf die Zahl der Ir-Oberflächenatome.

<sup>3</sup>Diese Struktur ist typisch für CO auf (111)-Oberflächen von Pt, Ni, Cu und Pd und auf der äquivalenten Ru(001)-Oberfläche.

Bedeckung beträgt  $\theta = 0,71$  ML für Belegungen von 20000 L, wobei oberhalb von 7000 L ( $\theta = 2/3$  ML) der letzte Zustand langsam besetzt wird.

**Präparation** Die Reinigung der Ir(111)-Oberfläche und die anschließende Präparation der Kohlenmonoxidschicht erfolgte in der vorliegenden Arbeit nach dem folgenden Verfahren, das im Wesentlichen den in der Literatur gefundenen Vorgehensweisen entspricht:

1. Sputtern des kalten Kristalls (5 min bei  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar Ar mit 2 kV, ca. 5  $\mu$ A Sputterstrom);
2. Aufheizen des Kristalls auf 700 K;
3. Glühen in  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar O<sub>2</sub> bei 700 K für 8 min;
4. Aufheizen auf 1150 K (vgl. Kap. 3.3.2). Ausheilen und Reinigen bei dieser Temperatur für max. 2 min;
5. Abkühlen;
6. Im Abkühlen unterhalb von 700 K Einlass von ca.  $1\text{--}2 \cdot 10^{-7}$  mbar CO für 4–5 min. Am Ende betrug die Kristalltemperatur zwischen 70 und 140 K;
7. Weiteres Abkühlen bis zur Messtemperatur (55–70 K). Die Gesamtdauer des reinen Abkühlens betrug etwa 10 min.

Der größte Teil der Gesamtbelegung von 20–50 L erfolgte wegen der fortschreitenden Abkühlung im Bereich von etwa 400 bis 100 K. Dabei wurde eine Bedeckung von  $\theta = 1/3$  ML immer oberhalb von 200 K erreicht, so dass keine Verunreinigung der Oberfläche durch das Restgas, insbesondere H<sub>2</sub>O, im Verlauf des Abkühlens zu erwarten ist.

Der Vergleich der hier durchgeführten Belegung mit der in [57] legt für die CO-Schicht eine Bedeckung von etwas mehr als  $1/3$  ML nahe, entsprechend ist die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vermutlich leicht gestört. Diese Annahme deckt sich qualitativ mit hier gemessenen TPD-Spektren. Die in [57] gezeigten TPD-Spektren von CO/Ir(111) konnten jedoch quantitativ nicht reproduziert werden. Wegen der fehlenden Analysemöglichkeiten war eine genauere Untersuchung leider nicht möglich. Daher konnte nicht geklärt werden, ob die evtl. zu niedrige Temperatur beim Ausheilen von nur 1150 K zu bleibenden Schäden durch das Sputtern sowie zu Verunreinigungen der Oberfläche durch Sauerstoff und Kohlenstoff führte.

**Durchführung und Auswertung** Die Präparation der Oberfläche wurde an jedem Mess-tag wiederholt, anschließend wurden längere Messreihen ohne erneute Präparation durchgeführt. Zwischen den einzelnen NMR-Messungen wurde der Kristall auf 200–250 K geheizt um evtl. aufgebrauchte Verunreinigungen (H<sub>2</sub>O) zu entfernen (vgl. Kap. 3.3.2).

Für die Messungen wurde die Kühlfalle anfänglich mit hohem Fluss betrieben, es stellte sich aber heraus, dass bei niedrigem Fluss die Signalqualität besser war. Alle gezeigten Ergebnisse wurden daher bei einer Adsorptionsrate von 4 ML/s gemessen (s. Kap. 3.3.4).

Die zur Verfügung stehende Messzeit betrug 6–8 min und es wurde eine Pulsrate von 1,4–2 Pulsen/s gewählt. Somit konnten zwischen 512 und 1024 Spektren aufgezeichnet werden. Zur Auswertung wurde 1/4–3/4 aller Spektren aufsummiert, um ein optimales S/N zu erhalten. Bei allen Oberflächen-NMR-Messungen wurde die RIDE-Sequenz wie in Abb. 3.13 dargestellt verwendet. Die Länge der 90°- und 180°-Pulse wurde an jedem Messtag durch eine Xenonfilm-Messung bestimmt (s. Kap. 4.1), dabei konnte auch die Polarisierung des  $^{129}\text{Xe}$  kontrolliert werden.

**Standardbedingungen** Die meisten Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt, die im folgenden *Standardbedingungen* genannt werden. Dazu gehört

- die Stärke des äußeren  $B_0$ -Feldes. Als Maß dient die Frequenz  $f_0=42,101720$  MHz der Referenzquelle für die NMR-Stabilisierung. Dies ergibt am Ort der Stabilisierungssonde ein Magnetfeld von  $B_0=1,976542$  T;
- die Frequenz für das NMR-Spektrometer. Es wurde mit  $f_{\text{NMR}}=23,275000$  MHz betrieben;
- die Stellung des Kristalls bzgl. des Magnetfeldes. Weil das  $^{129}\text{Xe}$  senkrecht zum  $\mathbf{B}_0$ -Feld einströmt und die Ausnutzung am besten ist, wenn es frontal auf die Kristalloberfläche trifft, wurde die Oberflächennormale ebenfalls senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet, d. h.  $\theta=90^\circ$ .

Für Kontrollmessungen wurden sowohl das  $B_0$ -Feld als auch die NMR-HF immer wieder geändert, um die Reaktion der Signale zu testen und dadurch ihre Herkunft zu bestätigen.

### 5.1.2 Einzelspektrum, chemische Verschiebung

Ein typisches NMR-Spektrum von  $^{129}\text{Xe}$  auf CO/Ir(111) ist in Abb. 5.3 dargestellt. Man sieht eine scharfe Resonanz mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta f = 136$  Hz<sup>4</sup> und einer chemischen Verschiebung von  $\sigma = 153$  ppm.

### 5.1.3 Temperaturabhängigkeit

Im Bereich von 57–67 K wurde die Temperaturabhängigkeit des NMR-Signals von  $^{129}\text{Xe}$  auf CO/Ir(111) untersucht. Die Messwerte für die Frequenz bzw. die chemische Verschiebung und die Linienbreite (FWHM) sind in Abb. 5.4 dargestellt. Die Messungen wurden an zwei Messtagen wiederholt und für jede Temperatur zwischen 60 und 67 K bei zwei verschiedenen Magnetfeldern durchgeführt, die Ergebnisse sind bzgl. der dadurch verschobenen Resonanzfrequenzen umgerechnet.

---

<sup>4</sup>Lage und Breite der Linien wurde regelmäßig durch Fitten einer Lorentzkurve an die gemessenen Spektren bestimmt.

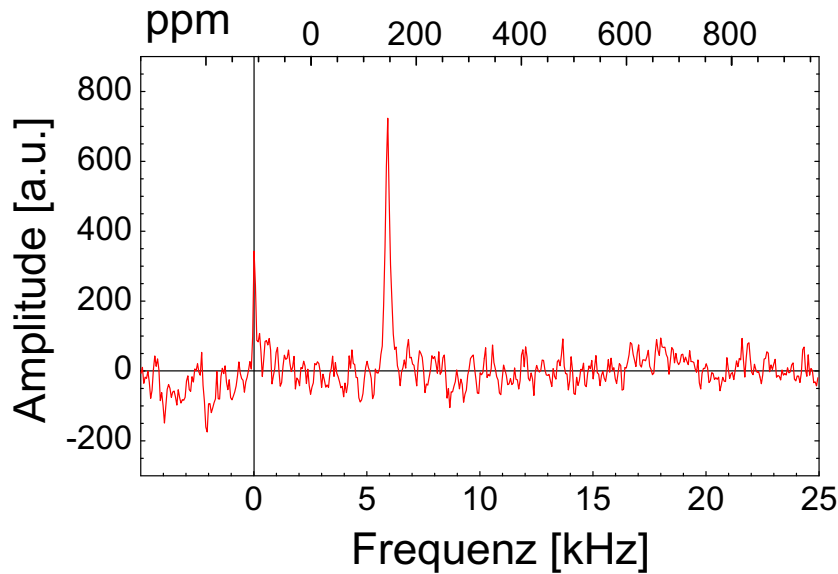


Abbildung 5.3: Ein NMR-Spektrum von Xe/CO/IR(111). Die gezeigte Messung wurde bei 61 K, einer Adsorptionsrate von 4 ML/s und Standardbedingungen (Kap. 5.1.1) durchgeführt. Die NMR-Linie liegt bei 5,91 kHz bzw.  $\sigma = 153$  ppm und hat eine Breite (FWHM) von  $\Delta f = 136$  Hz. Das S/N beträgt etwa 20, es wurden 256 Einzelspektren aufsummiert.

Im linken Teil unterhalb von 59 K existieren zwei Linien bei 9,4 bzw. 7,3 kHz (303 bzw. 211 ppm). Diese Signale können dem Xenon-Festkörper und seiner obersten Lage (Xe/Xe<sub>mult</sub>/Ir(111)) zugeordnet werden (vgl. Kap. 3.3.4.5). Die Breite beider Linien beträgt rund 500 Hz. Die Desorptionstemperatur des Xenonfilms beträgt 58 K (vgl. Kap. 4.4), d. h. bei diesen Temperaturen ist der Film nicht mehr stabil und existiert nur, weil ständig Xenon angeboten wird. Dies macht sich durch eine leichte Verbreiterung der Linie des Festkörpers bei 58 K bemerkbar.

Bei 59 K wurde eine sehr breite und schwache Resonanz gemessen, deren Verschiebung derjenigen der Festkörperoberfläche ähnelt. Hier kann sich offenbar kein stabiler Xenonfilm mehr aufbauen. Die Adsorption findet zwar immer noch in mehreren Lagen, aber sehr ungeordnet statt.

Oberhalb 60 K erhält man Spektren wie in Abb. 5.3, d. h. es gibt keine Multilagenadsorption mehr. Die Breite liegt gleichbleibend zwischen ungefähr 150–200 Hz<sup>5</sup>. Der Temperaturverlauf der chemischen Verschiebung erscheint linear mit einer Steigung von -3,3 ppm/K.

Die Signalstärke nimmt ab 60 K mit zunehmender Temperatur langsam ab.

<sup>5</sup>Die ermittelte Breite der Linie wird durch die Signalstärke [17] und die genauen Parameter bei der Auswertung beeinflusst. Sie liegt daher meistens etwas über dem in Kap. 5.1.2 angegebenen minimalen Wert.

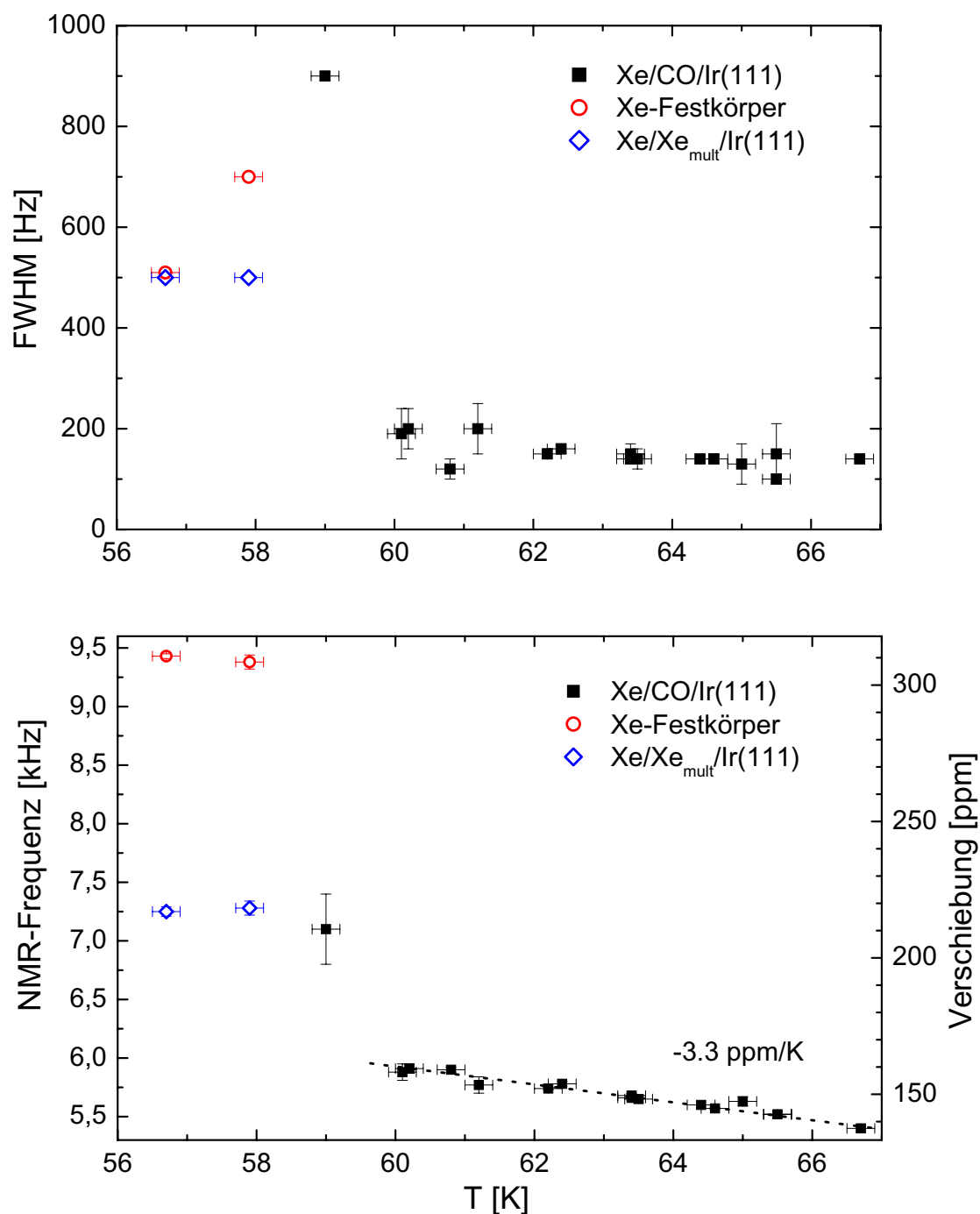


Abbildung 5.4: Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Frequenz (unten) und der Halbwertsbreite (oben) von Xe/CO/Ir(111). Unterhalb von 59 K kommt es zu Multilagenadsorption. Für die Datenpunkte oberhalb 60 K ist die Ausgleichsgerade eingezeichnet.



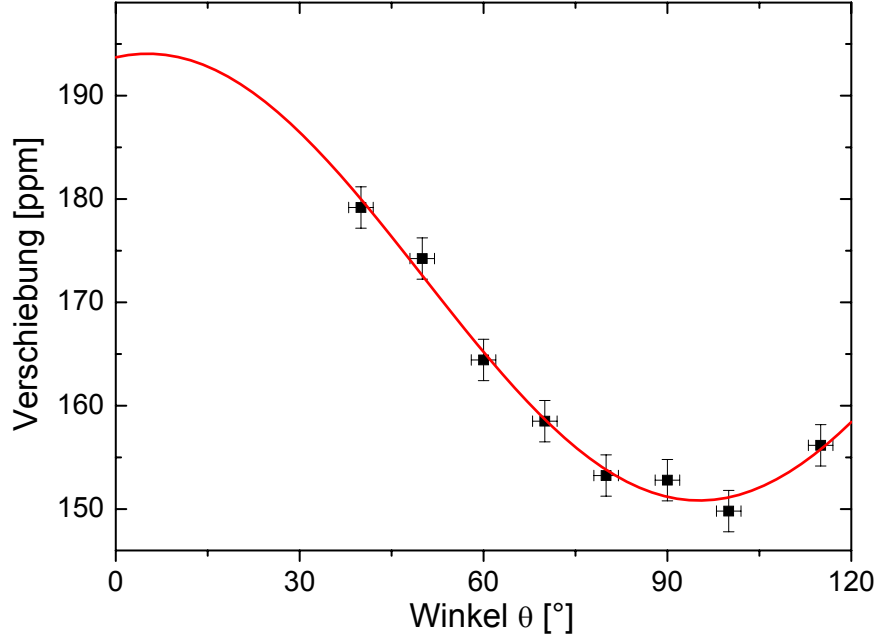


Abbildung 5.5: Die Winkelabhängigkeit der NMR-Frequenz von Xe/CO/IR(111), gemessen bei 61 K unter Standardbedingungen. Die Fitkurve (Gl. 5.1) liefert  $\sigma_{\text{iso}} = 165,2 \pm 0,9$  ppm und  $\Delta\sigma = 43,2 \pm 2,8$  ppm. Die Winkelkorrektur beträgt  $\theta_0 = 5,2 \pm 1,5^\circ$ .

#### 5.1.4 Winkelabhängigkeit

Wegen der axialen Symmetrie und der hohen Ordnung des Systems ist es möglich, durch Drehen des Kristalls relativ zum äußeren Magnetfeld die Anisotropie der chemischen Verschiebung von Xenon auf CO/IR(111) direkt zu messen. Diese Größe ist zwar theoretisch, i. allg. jedoch nicht experimentell zugänglich (Kap. 2.1.3.4).

Entsprechende Messungen wurden bei einer Kristalltemperatur von 61 K durchgeführt. Da der Xenoneinlass nicht mitgedreht werden kann, trifft immer weniger Xenon die Kristalloberfläche, je weiter der Kristall von der Standardstellung  $\theta=90^\circ$  weggedreht wird. Aus diesem Grund konnte nicht der gesamte Winkelbereich von  $\theta=0-90^\circ$  ausgemessen werden, sondern der kleinste Winkel lag bei  $40^\circ$ . Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind in Abb. 5.5 dargestellt.

Wie in Kap. 2.1.3.4 beschrieben kann die Winkelabhängigkeit für das untersuchte System durch

$$\sigma = \sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma \left( \frac{3 \cos^2(\theta - \theta_0) - 1}{3} \right) \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Dabei berücksichtigt  $\theta_0$ , dass der abgelesene Winkel am Manipulator nicht exakt die Kristallstellung wiedergibt. Die ebenfalls in Abb. 5.5 dargestellte Fitkurve gibt den Verlauf der Daten in dem abgedeckten Winkelbereich sehr gut wieder. Die Bestimmung der Parameter ergibt für den isotropen Anteil der chemischen Verschiebung  $\sigma_{\text{iso}} = 165,2 \pm 0,9$  ppm und für die Anisotropie  $\Delta\sigma = 43,2 \pm 2,8$  ppm. Der Fehler in der Winkelablesung liegt bei  $\theta_0 = 5,2 \pm 1,5^\circ$ . Da keinerlei Kalibrierung der Winkelskala vorgenommen wurde, ist dieser Wert akzeptabel.

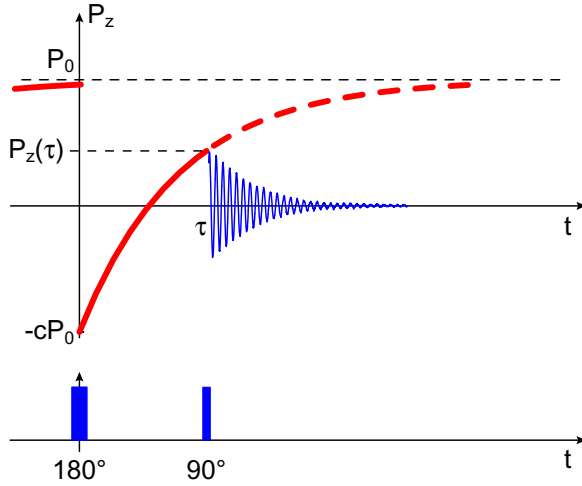


Abbildung 5.6: Die schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Polarisation bei der Verweilzeitmessung. Bei  $t = 0$  wird  $P_z$  invertiert, nach der Wartezeit  $\tau$  der momentane Wert abgefragt. Danach wird die Polarisation wieder regeneriert. Im unteren Teil sind die notwendigen NMR-Pulse skizziert.

### 5.1.5 Austauschrate und Verweilzeit

Die Untersuchung der Verweilzeit bzw. der Austauschrate des als NMR-Sonde eingesetzten  $^{129}\text{Xe}$  ist aus zwei Gründen interessant.

Zum einen ist die Messung der Verweilzeit gerade in dieser Situation des Gleichgewichts zwischen Ad- und Desorption mit herkömmlichen Methoden (z. B. TDS) nicht oder nur schwer zugänglich, weil sie häufig auf eine Ungleichgewichtssituation angewiesen sind. Technisch relevante Anwendungen (z. B. Katalyse) befinden sich dagegen fast ausschließlich im Gleichgewicht. Die NMR bietet hier einen direkten und prinzipiell einfachen Zugang.

Zum anderen spielt der dynamische Austausch des adsorbierten Xenons bei der Durchführung der NMR-Experimente eine wesentliche Rolle. Ist die Verweilzeit zu kurz geht viel Xenon ungenutzt verloren. Im Extremfall kann überhaupt keine NMR-Messung mehr gemacht werden, wenn das Xenon im Verlauf der Detektionsphase quantitativ desorbiert. Ist sie dagegen zu lang bildet sich ein Film.

**Prinzip** Zu einem bestimmten Zeitpunkt werden alle adsorbierten Atome markiert. Dies ist mit Hilfe eines zusätzlichen  $180^\circ$ -Pulses in der RIDE-Sequenz, der die Polarisation des  $^{129}\text{Xe}$  auf der Oberfläche invertiert, möglich. In der Folge wird die Inversion durch Austausch der Atome exponentiell aufgehoben und die Polarisation strebt wieder ihrem Anfangswert  $P_0$  entgegen.

Zu einem beliebigen Zeitpunkt  $\tau$  nach der Inversion kann die gerade vorhandene Polarisation  $P_z(\tau)$  auf der Oberfläche mit einem  $90^\circ$ -Puls (bzw. der RIDE-Sequenz) abgefragt und damit das Verhältnis der markierten bzw. invertierten Atome zu den neu adsorbierten Atomen gemessen werden. Daraus lässt sich dann die Verweilzeit bestimmen. In Abb. 5.6 ist dieses Verfahren am zeitlichen Verlauf der Polarisation verdeutlicht. Nach einer Messung wird eine Pause vom Mehrfachen der Verweilzeit gemacht, damit die Polarisation wieder auf den Anfangswert zurückgeht.

Nach der Inversion lässt sich der zeitliche Verlauf der Polarisation durch

$$\frac{P_z(\tau)}{P_0} = (1 - 2c e^{-\tau/t_{res}}) \quad (5.2)$$

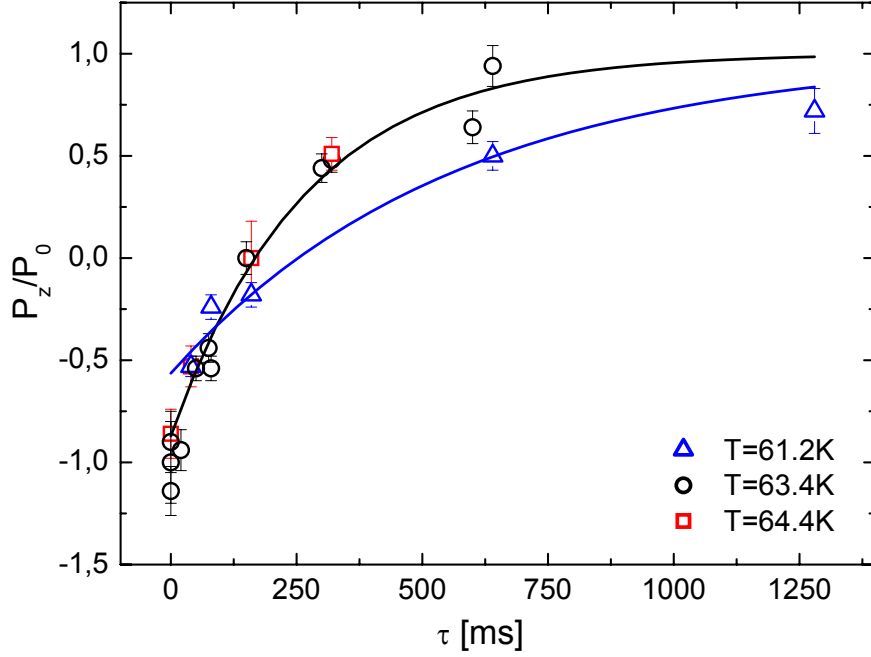


Abbildung 5.7: Die Ergebnisse zur Verweilzeit von Xe/CO/IR(111) bei 61,2, 63,4 und 64,4 K, gemessen bei einer Adsorptionsrate von 4 ML/s unter Standardbedingungen. Neben den Daten sind auch die Fitkurven nach Gl. 5.2 für 61,2 und 63,4 K dargestellt.

beschreiben, wobei  $t_{res}$  die mittlere Verweilzeit ist. Der Korrekturfaktor  $c$  ist notwendig um kleine apparative Fehler auszugleichen, da bei der Auswertung die Amplitude des Signals verwendet wird.

**Auswertung und Ergebnisse** Die Messung wird so durchgeführt, dass  $P_z(\tau)$  und  $P_0$  abwechselnd bestimmt und bei der Auswertung das Verhältnis gebildet wird. Nach dem beschriebenen Verfahren wurden Messungen auf der mit CO bedeckten Ir(111)-Oberfläche bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 5.7 dargestellt sind.

Die Messungen wurden durch Fitten der in Gl. 5.2 gegebenen Funktion ausgewertet. Man erhält für 63,4 und 64,4 K im Rahmen der Fehler übereinstimmend<sup>6</sup> eine Verweilzeit  $t_{res} = 240$  ms. Der Korrekturfaktor  $c$  liegt bei diesen Messungen zwischen 0,92 und 1,08. Für 61,2 K liegt die Verweilzeit bei  $t_{res} = 565$  ms und der Korrekturfaktor bei  $c = 0,78$ . Die Unsicherheit der Verweilzeiten liegt generell bei etwa 10 %.

**Bemerkungen** Den TPD-Spektren von Xenon auf Ru(001) [52] kann man entnehmen, dass sich die Desorptionsrate von Xenon typischerweise etwa alle 4–5 K verzehnfacht. Demnach müsste die Verweilzeit für die tiefste bei den Messungen verwendete Temperatur 4–6 mal so lang sein wie die für die höchste, sie ist aber nur doppelt so lang. Die gemessenen Verweilzeiten sind zudem insgesamt erheblich kürzer als man aus der Extrapolation der

<sup>6</sup>In Abb. 5.7 ist daher und aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine Fitkurve angegeben.

TPD-Spektren erwarten würde, hier kommt man zu etwa 2–5 s.

Die experimentell beobachteten Verweilzeiten lassen sich mit dem folgenden einfachen Ansatz erklären: Das Experiment findet im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption statt, die zugehörigen Raten  $R_A$  bzw.  $R_D$  sind also gleich groß und das auf der Oberfläche adsorbierte Inventar  $N_A$  ist konstant. Es gilt somit  $N_A = R_A \cdot \tau_{res}$  bzw.  $\tau_{res} = N_A/R_A$ <sup>7</sup>.  $N_A$  kann bei den Verweilzeitmessungen höchstens 2 ML betragen, da es ansonsten zu Multilagenadsorption kommt. Dann ist aber das oberflächenspezifische Signal nicht mehr messbar und die oben genannten Voraussetzungen sind nicht mehr erfüllt.  $N_A$  kann auch nicht deutlich kleiner als 1 ML sein, weil das NMR-Signal sonst zu schwach wird<sup>8</sup>.

Die beobachtete Verweilzeit von  $t_{res} = 1/4$  s für 63 und 64 K ergibt sich also aus der Adsorptionsrate  $R_A = 4$  ML/s mit  $N_A = 1$  ML, die längere Zeit  $t_{res} = 1/2$  s für 61 K mit  $N_A \simeq 2$  ML. Das ist auch plausibel, weil die letztgenannte Temperatur nur wenig über der liegt, bei der Multilagenwachstum einsetzt und daher die zweite Lage schon erheblich gefüllt sein dürfte. Bei den höheren Temperaturen ist die zweite Lage dagegen im Wesentlichen leer, die erste aber noch fast vollständig gefüllt.

An diesem Ergebnis ist erstaunlich, dass über einen gewissen Temperaturbereich von wenigstens etwa 3 K hinweg  $N_A$  offenbar recht genau bei 1 liegt. Außerdem erklärt die bisherige Betrachtung noch nicht die im Vergleich mit TDS zu kurzen Verweilzeiten. Beides könnte mit einem bislang nicht beobachteten Effekt zusammenhängen. Der Strom adsorbierender Xenonatome könnte bei tieferen Temperaturen dazu führen, dass sich zwar noch keine zweite Lage ausbildet, aber die Bedeckung in der ersten Lage überhöht ist. Dies würde zu einer Kompression der Monolage und damit zu einer Reduktion der Verweilzeit führen, bis die Desorption die Adsorption ausgleicht. Dabei wäre das Gesamtinventar auf der Oberfläche nur minimal vergrößert,  $N_A = 1$  also weiterhin nahezu erfüllt. Zu höheren Temperaturen hin würde eine geringere Kompression zur gleichen Verweilzeit führen, weil die Atome thermisch stärker angeregt sind und ohnehin schneller desorbieren. Die Bedeckung läge also weiterhin bei etwa 1 ML. Schließlich wird ein Punkt erreicht, bei der das Inventar deutlich unter 1 ML sinken muss, damit die Gleichgewichtsbedingung noch erfüllt ist, weil die thermische Anregung allein zu einer Verweilzeit unter  $1/4$  s führt.

Aus der Literatur sind allerdings bislang keine Beispiele für einen solchen Effekt bekannt. Weitere Verweilzeitmessungen unter verbesserten experimentellen Bedingungen, die eine Ausdehnung des Temperaturbereichs gestatten, könnten zur Klärung beitragen.

---

<sup>7</sup>Die Betrachtung gilt nur, wenn das gesamte Inventar gleichmäßig an der Dynamik teilnimmt, also eine schnelle Durchmischung stattfindet.

<sup>8</sup>Das könnte auch der Grund sein, warum bei Temperaturen oberhalb 65 K die Verweilzeitmessungen nicht erfolgreich waren.

Scheme 1

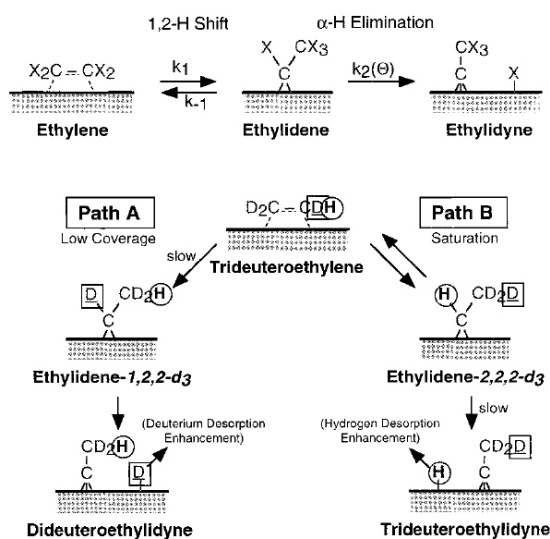


Abbildung 5.8: Das Schema zur Umwandlung von Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) zu Ethylidin ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ ) aus [61]. Bei niedriger Bedeckung läuft die Reaktion über Pfad A, bei höheren über Pfad B ab.

## 5.2 Einfluss der chemischen Umgebung:

$^{129}\text{Xe}/\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}$

### 5.2.1 Präparation und Durchführung

**Literatur** Die Adsorption und chemische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen auf Oberflächen der Gruppe VIII-Elemente werden wegen der großen Bedeutung für die Chemie seit langer Zeit in großem Umfang untersucht. Ethen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) kommt dabei als einfachem, vielfach eingesetzten Grundstoff eine große Bedeutung zu. Der Review-Artikel [58] von Zae-ra enthält einen Überblick über das gesamte Forschungsfeld. Speziell auf Ir(111) werden entsprechende Experimente in der Literatur allerdings selten beschrieben

Die Resultate von Marinova *et al.* [59,60] ergeben, dass ab einer Oberflächentemperatur von 180 K die Adsorption von Ethen auf Ir(111) zur (ausschließlichen) Bildung von Ethylidin ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ ) führt<sup>9</sup> (zur Reaktion s. Abb. 5.8). Bei Temperaturen über 300 K bilden sich neben  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$  noch andere Spezies, wobei aber die C–C-Bindung erhalten bleibt, und bis 500 K wurde keine Desorption von Kohlenwasserstoffen beobachtet. Die maximale Bedeckung wird nach Adsorption von knapp 4 L  $\text{C}_2\text{H}_4$  (bei 300 K) erreicht und liegt bei 1 C-Atom bzw. 1/2 Molekül pro Ir-Oberflächenatom.

Die Frage nach dem Verbleib des abgespaltenen Wasserstoffs wird in der Literatur unterschiedlich behandelt und hängt stark von den genauen Umständen ab. In [61] wurde Ethen bei 100 K auf Pt(111) molekular adsorbiert. Bei der anschließenden Erwärmung wird bei 300 K sowohl Desorption von Wasserstoff als auch von Ethen beobachtet. Dies wird mit der Bildung von  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$  erklärt. Weitere Wasserstoffdesorption wird ab 400 K beobachtet, wenn die Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche weiter zerlegt werden. Ob der Wasserstoff auch bei 180 K desorbiert, wenn das adsorbierende Ethen direkt umgewandelt wird, konnte nicht geklärt werden.

<sup>9</sup>Auf Pt(111) setzt diese Reaktion erst ab 220 K ein.

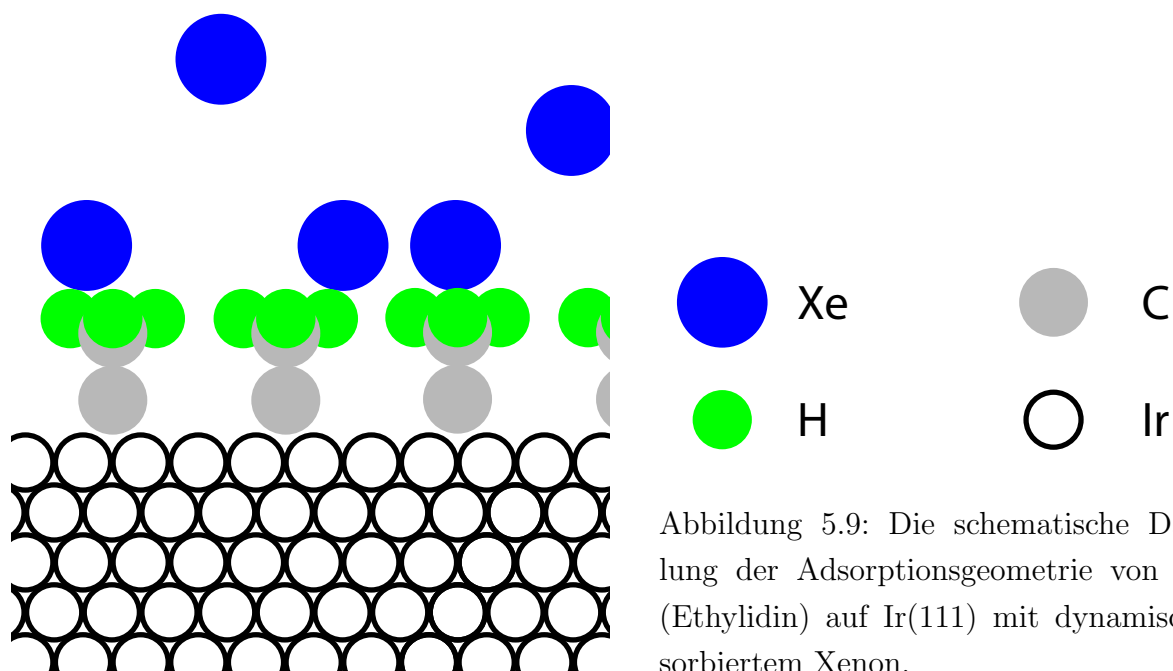


Abbildung 5.9: Die schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie von  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$  (Ethylidin) auf Ir(111) mit dynamisch adsorbiertem Xenon.

Zur Struktur der Ethylidin-Monolage gibt es unterschiedliche Aussagen. Nieuwenhuys *et al.* finden in [62] anhand von LEED-Experimenten für die Adsorption auf Ir(111) bei Raumtemperatur die gleiche  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur wie für CO, allerdings weniger gut geordnet. Dies würde einer Bedeckung von  $1/3$  entsprechen und nicht mit dem Ergebnis von Marinova übereinstimmen. Für noch höhere Temperaturen finden Nieuwenhuys *et al.* eine  $2 \times 2$ -Struktur.

Beide Resultate können angesichts der hohen Temperaturen, die bei den Experimenten von Nieuwenhuys benutzt wurden, für die Frage nach der Struktur der reinen  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ -Lage nur als Anhaltspunkte gewertet werden.

Zur Adsorptionsgeometrie hingegen findet sich in [58] eine klare Beschreibung. Das Molekül ist mit dem freien Kohlenstoffatom an einen dreifach koordinierten Muldenplatz (*3-fold hollow site*) in einem Abstand von  $1,2 \text{ \AA}$  gebunden, die vierte Bindung steht senkrecht auf der Oberfläche, und daran ist die  $\text{CH}_3$ -Gruppe gebunden (s. Abb. 5.9). Der C–C-Bindungsabstand ist mit  $1,5 \text{ \AA}$  vergleichbar mit dem einer normalen  $\sigma$ -Bindung. Insgesamt ist die Situation sehr ähnlich mit einem organometallischen Komplex.

Eigene TDS-Experimente ergaben folgende Ergebnisse: Nach der Adsorption von  $\text{C}_2\text{D}_4$  bei 90 K wurde für  $\text{D}_2$  ein Desorptionspeak bei 190 K beobachtet, und nach Adsorption von  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei 80 K wurde die Desorption dieses Moleküls in TDS bei 120 sowie 250–300 K beobachtet. Der Vergleich dieser Beobachtungen mit der Literatur gestaltet sich schwierig, da entsprechende Experimente meist auf Pt(111) durchgeführt wurden und auf diesem Substrat die Reaktionstemperaturen höher liegen, während auf Ir(111) entsprechende Daten nicht veröffentlicht sind.

**Präparation** Die Literatur ist in Bezug auf die optimale Präparation einer Ethylidin-Monolage uneinheitlich. Temperaturen über 300 K sollten in jedem Fall vermieden werden

um keine weitere Spaltung der Moleküle hervorzurufen. Als mögliche Wege kommen die Adsorption bei tiefen Temperaturen und anschließendes Heizen auf ca. 200–250 K oder die direkte Adsorption bei 180 K oder mehr in Frage. Letzteres Verfahren wurde schließlich angewendet.

Die Reinigung der Ir(111)-Oberfläche erfolgte nach dem schon bei CO angewendeten Verfahren. Sputtern, Heizen und Glühen in Sauerstoff (Punkt 1–5 in Kap. 5.1.1) wurden genauso durchgeführt. Das Abkühlen wurde dann bei 225 K gestoppt und der Kristall bei dieser Temperatur für 2 min gehalten. Während dieser Zeit wurde  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar Ethen in die Kammer eingelassen, was einer Gesamtbelegung von 9 L entspricht.

Nach der Beurteilung der Literatur und den eigenen TDS-Ergebnissen sollte dies zu einer maximal bedeckten Oberfläche führen, die frei von Wasserstoff ist.

**Durchführung der Messungen** Die NMR-Messungen auf der mit CH<sub>3</sub>C≡ bedeckten Oberfläche wurden bei hohem und niedrigem Fluss vorgenommen. Zur Reinigung wurde der Kristall zwischen den Messungen auf 160 K geheizt. Die Einzelmessungen wurden mit 4 Pulsen/s (RIDE) durchgeführt.

Bei 40 ML/s betrug die Messzeit etwa 90 s. Es konnte eine scharfe Resonanz für Temperaturen zwischen 65 und 67,5 K beobachtet werden. Daneben war immer geringe Signalintensität im Bereich der Festkörperlinie zu sehen. Bei tieferen Temperaturen war stets die Festkörperlinie von Xenon dominant sichtbar.

Bei 4 ML/s Adsorptionsrate konnte die Oberflächenresonanz nur beobachtet werden, wenn auch eine Festkörperlinie sichtbar war. Dieses war nur für Temperaturen unterhalb

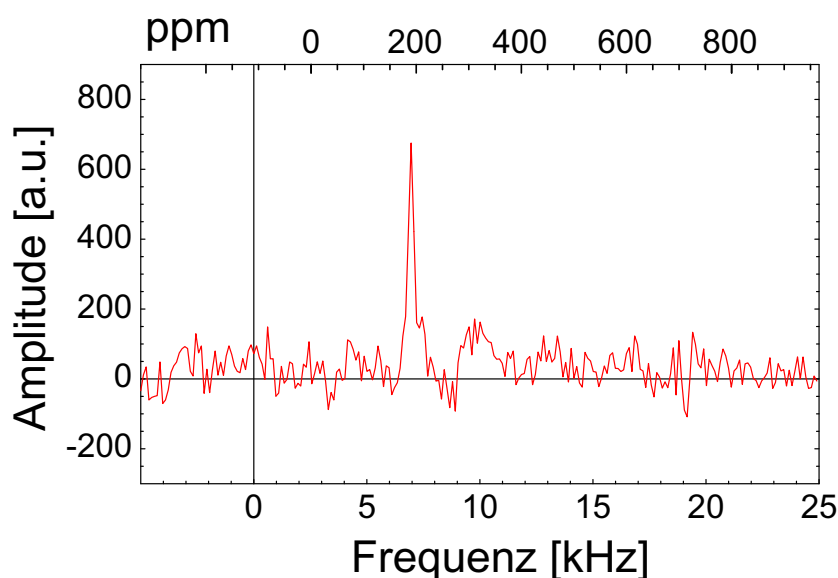


Abbildung 5.10: Ein NMR-Spektrum von Xe/CH<sub>3</sub>C/Ir(111). Die gezeigte Messung wurde bei 67,5 K, einer Adsorptionsrate von 40 ML/s und Standardbedingungen (Kap. 5.1.1) durchgeführt. Die NMR-Linie liegt bei 6,84 kHz bzw.  $\sigma = 193$  ppm und hat eine Breite (FWHM) von  $\Delta f = 190$  Hz. Es wurden 320 Einzelspektren aufsummiert.



57 K der Fall. Die Signale waren insgesamt sehr schwach.

### 5.2.2 Einzelspektrum, chemische Verschiebung

Ein NMR-Spektrum von Xe auf  $\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$  ist in Abb. 5.10 abgebildet. Man sieht eine scharfe Resonanz mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta f = 190$  Hz und einer chemischen Verschiebung von  $\sigma = 193$  ppm. Im Vergleich mit dem Spektrum von  $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$  in Abb. 5.3 ist die Linie damit um 40 ppm verschoben, allerdings ist dieses Spektrum bei einer deutlich tieferen Temperatur und einer Adsorptionsrate von nur 4 ML/s gemessen worden. Die höhere Adsorptionsrate verursacht eine Verschiebung von etwa 3 ppm<sup>10</sup>. Vergleicht man damit die Linienlagen von  $^{129}\text{Xe}$  auf  $\text{CO}/\text{Ir}(111)$  und auf  $\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$  bei gleicher Temperatur (Abb. 5.4), so erhält man eine Änderung der chemischen Verschiebung von 61 ppm.

Die sichtbare Signalintensität um 10 kHz ist vermutlich auf Multilagenadsorption von  $^{129}\text{Xe}$  zurückzuführen. Dies kann als Hinweis darauf genommen werden, dass die Oberflächenpräparation nicht optimal war.

## 5.3 Die metallische Oberfläche: $^{129}\text{Xe}/\text{Ir}(111)$

### 5.3.1 Präparation und Durchführung

**Literatur** Die verfügbare Literatur über Xenon auf der  $\text{Ir}(111)$ -Oberfläche ist sehr gering, aber unter den Edelgasen ist Xe wegen seiner starken Bindung und der damit verbundenen höheren Adsorptionstemperaturen ein oft verwendetes Adsorbat. Für die Charakterisierung des Systems  $\text{Xe}/\text{Ir}(111)$  wird daher auf Experimente mit verwandten Substraten zurückgegriffen.

Wandelt und Hulse berichten in [63] über die Adsorption auf Pd und geben für die  $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche als Struktur für Xenon wiederum  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$  an, wobei aber erst eine Belegung von 0,89 ML erreicht ist<sup>11</sup>. In [52] kommt Schlichting zu dem gleichen Ergebnis für  $\text{Xe}/\text{Ru}(001)$  bei einer Belegung von 0,85 ML. Sie lässt sich bis auf 1 steigern, wobei sich die Überstruktur jedoch ändert. Für die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$ -Struktur geben Wandelt und Hulse genaue Daten für die Adsorptionsgeometrie an und vermuten einen 3-fach koordinierten Muldenplatz. Dagegen kommen Narloch und Menzel in [64] für  $\text{Xe}/\text{Ru}(001)$  zu der gleichen Struktur, aber *on-top*-Adsorption<sup>12</sup> mit einem Bindungsabstand von 3,5 Å.

**Präparation** Die Präparation der metallischen Oberfläche beschränkt sich auf die Reinigung und das Ausheilen von Defekten, um eine möglichst glatte Oberflächenstruktur zu erhalten. Dazu wurde wie in Kap. 5.1.1 Sputtern, Heizen und Glühen in Sauerstoff (Punkt 1–5) durchgeführt.

<sup>10</sup>Dieser Wert wurde aus dem Vergleich von Messungen am System  $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$  bei 4 und 40 ML/s geschätzt.

<sup>11</sup>1 ML ist hier die maximale Menge Xe in einer Lage des Xenonfilms.

<sup>12</sup>Dieses Ergebnis war zunächst überraschend, es ist aber mittlerweile anerkannt.



In der Literatur (z. B. [57]) werden teilweise deutlich höhere Temperaturen von bis zu 1000 K für die O<sub>2</sub>-Behandlung und 1900 K beim Ausheilen verwendet. Dies war wegen apparativer Beschränkungen leider nicht möglich. Es ist daher anzunehmen, dass die Oberfläche nicht völlig frei von Kohlenstoffverunreinigungen und Sauerstoff ist sowie eine erhöhte Anzahl von Defekten aufweist.

**Durchführung der Messungen** Die NMR-Messungen auf der Ir(111)-Oberfläche wurden unter hohem Fluss mit 10 Pulsen/s unter Verwendung der RIDE-Sequenz bei Temperaturen zwischen 91 und 108 K durchgeführt. Bei allen Temperaturen konnte eine oberflächenspezifische Linie beobachtet werden. Zwischen den Messungen wurde der Kristall zur Reinigung auf 300 K geheizt.

Messungen mit 4 ML/s Adsorptionsrate bei Temperaturen zwischen 83 und 91 K führten zu keinem messbaren Signal.

Für alle Messungen auf der unbelegten Oberfläche war zu beobachten, dass oft bei einer Messung kein Signal gemessen werden konnte, aber bei einer sofortigen Wiederholung ein gut sichtbares Signal vorhanden war. Für dieses Verhalten gibt es bislang keine Erklärung.

### 5.3.2 Einzelspektrum, chemische Verschiebung

Ein NMR-Spektrum von Xe auf Ir(111) ist in Abb. 5.11 abgebildet. Man sieht eine Linie mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta f = 400$  Hz und einer chemischen Verschiebung von  $\sigma = 853$  ppm. Im Vergleich mit Xe/CO/Ir(111) ist die Linie damit um 700 ppm verschoben.

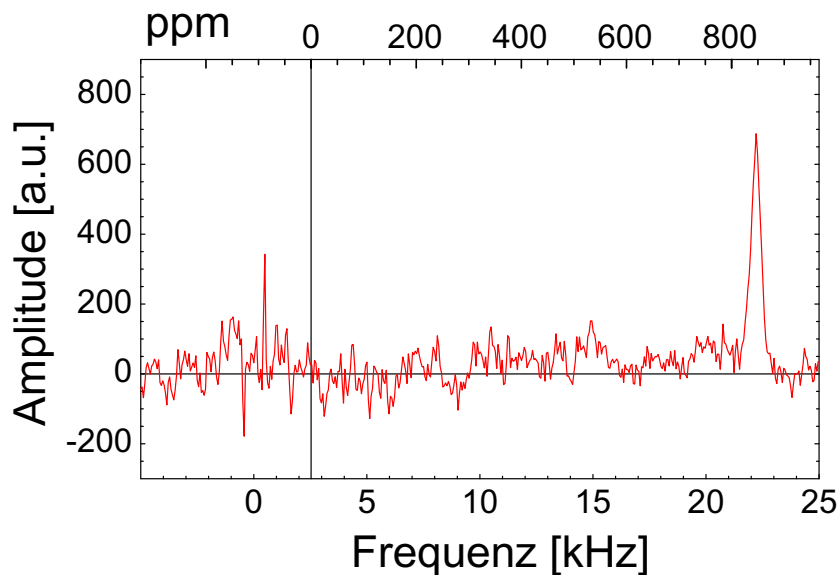


Abbildung 5.11: Ein NMR-Spektrum von Xe/Ir(111). Die gezeigte Messung wurde bei 91 K, einer Adsorptionsrate von 40 ML/s und Standardbedingungen (Kap. 5.1.1) durchgeführt. Die NMR-Linie liegt bei 22,21 kHz bzw.  $\sigma = 853$  ppm und hat eine Breite (FWHM) von  $\Delta f = 400$  Hz. Es wurden 640 Einzelspektren aufsummiert.

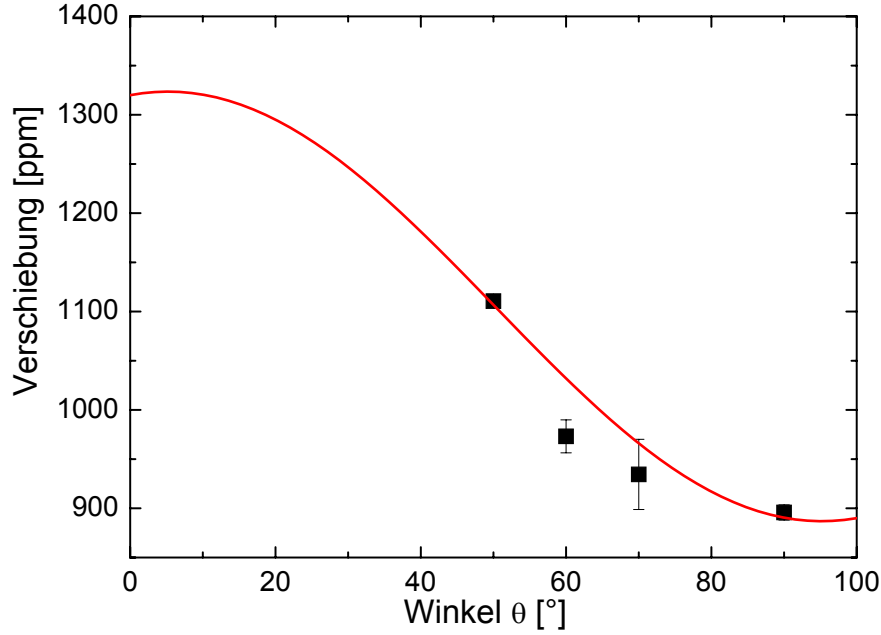


Abbildung 5.12: Die Winkelabhängigkeit der NMR-Frequenz von Xe/Ir(111), gemessen bei 104 K unter Standardbedingungen. Die eingezeichnete Fitkurve (Gl. 5.1) liefert  $\sigma_{\text{iso}} = 1032 \pm 11$  ppm und  $\Delta\sigma = 437 \pm 50$  ppm. Die Winkelkorrektur von  $\theta_0 = 5,2^\circ$  wurde aus Abb. 5.5 übernommen.

### 5.3.3 Winkelabhängigkeit

Die winkelabhängigen Messungen wurden bei 104 K für  $\theta$  zwischen 90 und  $50^\circ$  durchgeführt. Jeder der in Abb. 5.12 dargestellten Datenpunkte wurde aus mehreren Messungen unter Berücksichtigung der Signalqualität ermittelt. Die Fehlerbalken geben die Streuung und die Bewertung der Experimente wieder. Zu bemerken ist, dass bei  $\theta=90^\circ$  besonders viele Messungen vorhanden waren und bei  $\theta=50^\circ$  die Streuung extrem gering war.

Die Anisotropie der Resonanzverschiebung kann wie bereits in Kap. 5.1.4 durch Gl. 5.1 wiedergegeben werden. Die Winkelkorrektur  $\theta_0 = 5,2^\circ$  wurde dabei aus der Messung von Xe/CO/Ir(111) übernommen, da sie sich nicht geändert hat und damit nur zwei Fitparameter zu bestimmen sind. Für die isotrope Verschiebung erhält man  $\sigma_{\text{iso}} = 1032 \pm 11$  ppm und die Anisotropie beträgt  $\Delta\sigma = 437 \pm 50$  ppm.

### 5.3.4 Ausblick

Die NMR-Ergebnisse auf der metallischen Ir(111)-Oberfläche können an dieser Stelle nicht im Detail behandelt werden. Die gemessenen Signale lassen sich allein durch chemische Verschiebung nicht erklären. Wie besonders an den Resultaten zur Anisotropie deutlich wird, ist dazu eine umfassende Diskussion der Verschiebung durch die Leitungselektronen notwendig, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Es sei an dieser Stelle daher auf [65] von Jänsch *et al.* verwiesen.

# Kapitel 6

## Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der NMR-Experimente zur Temperatur- und Winkelabhängigkeit an Xe auf CO/Ir(111) diskutiert. Im ersten Abschnitt wird die Bedeckungsdynamik mit Hilfe eines einfachen Modells simuliert. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die Diskussion der chemischen Verschiebung im zweiten Abschnitt.

### 6.1 Die Simulation der Bedeckungs-Dynamik

Zur Simulation der Bedeckungsverhältnisse von Xenon auf der Oberfläche CO/Ir(111) wurde ein einfaches Modell zur Beschreibung der Desorption und Adsorption entworfen und numerisch mit Mathematica berechnet. Es folgen eine Beschreibung des Modells und die Darstellung der Ergebnisse.

#### 6.1.1 Das Modell

Die Beschreibung der Adsorptions-Desorptions-Dynamik umfasst insgesamt drei Komponenten, nämlich

- die Adsorption des (polarisierten)  $^{129}\text{Xe}$ ,
- die Desorption und
- den diffusiven Austausch von höheren zu niedrigeren Lagen,

die für insgesamt vier Lagen simuliert wurden. Das Modell ist in Abb. [6.1](#) schematisch dargestellt.

**Die Adsorption** Der Fluss  $F_{\text{Ads}}$  des polarisierten  $^{129}\text{Xe}$  auf die Oberfläche wurde als konstant angenommen und die Stärke entsprechend der experimentell bestimmten Adsorptionsrate vorgegeben. Die Xenonatome adsorbieren in jeder Lage  $i$  auf den nicht besetzten Plätzen  $(n_{i-1} - n_i)$ , unter denen sich besetzte Plätze der nächsttieferen Lage  $(i - 1)$  befinden; in der ersten Lage sind das also alle freien Plätze ( $n_0 = 1$ ). Dies entspricht der Annahme

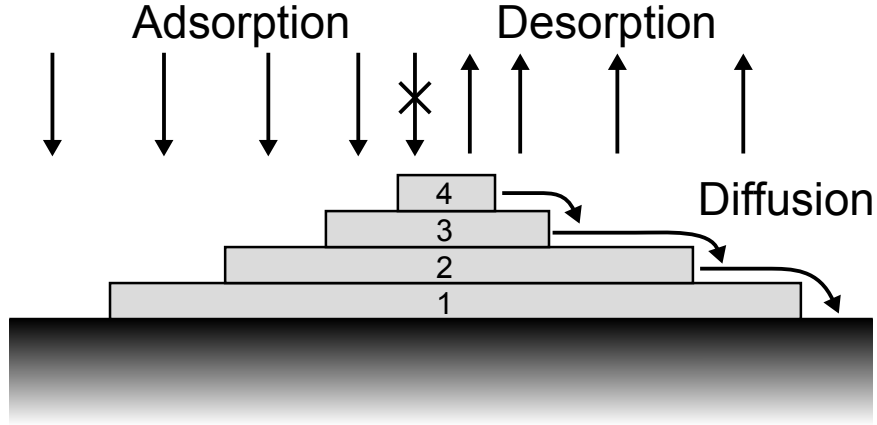


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Modellsystems zur Simulation der Adsorptions-Desorptions-Dynamik von Xenon auf CO/Ir(111).

eines Haftkoeffizienten von eins, was durch die Ergebnisse von Schlichting [66] gerechtfertigt erscheint.

Die effektive Adsorptionsrate verringert sich damit proportional zu  $n_4$ . Bei der Interpretation der Simulationsergebnisse dürfen also nur die Parameterbereiche berücksichtigt werden, in denen die vierte Lage leer ist. Ansonsten ist die Beschreibung nicht mehr korrekt und das Ergebnis ist so zu deuten, dass eigentlich Multilagenwachstum herrscht, was das Modell aber wegen der Beschränkung auf vier Lagen nicht wiedergeben kann.

**Die Desorption** Zur Beschreibung der Desorption wurde für jede Lage  $i$  die Änderung der Bedeckung  $dn_i/dt$  gemäß Gl. 2.45 eingesetzt. Dabei wurde berücksichtigt, dass nur Atome desorbieren können, die frei liegen, d. h. die von keiner höheren Lage bedeckt sind. Der Desorptionsfluss der einzelnen Lagen ist damit proportional zum freien Anteil  $(n_i - n_{i+1})$  der Bedeckung der Lage. Der Vorfaktor wurde in Anlehnung an [52] für alle Lagen gleich mit  $k_D = 2,5 \cdot 10^{13}$  Hz angenommen. Die Desorptionsenergien  $E_{D,i}$  wurden für jede Lage einzeln festgelegt, indem sowohl TPD-Spektren aus [52] (s. Abb. 4.16) als auch das hier gemessene TPD-Spektrum von Xe/CO/Ir(111) aus Abb. 4.15 mit dem Modell reproduziert wurden. Für die erste Lage wurde  $E_{D,1} = 0,179$  eV, für die Lagen zwei bis vier die fast identischen Werte  $E_{D,i=2,3,4} = 0,162, 0,161$  bzw.  $0,160$  eV angenommen.

**Die Diffusion** Die dritte Komponente beschreibt den Wechsel von Xenonatomen der Lage  $i$  in die freien, besetzbaren Plätze  $(n_{i-2} - n_{i-1})$  der darunterliegenden Lage  $(i - 1)$ . Erst durch diesen Prozess konnten mit dem Modell die TPD-Spektren korrekt reproduziert werden.

Zur Beschreibung wurde ebenfalls ein Arrhenius-Verhalten gemäß Gl. 2.42 verwendet. Die Parameter  $E_{\text{Diff}}$  und  $D_0$  wurden so angepasst, dass der Austausch in einem Temperaturbereich von 35–40 K einsetzt, wobei für alle Lagen identische Parameter verwendet wurden.

**Das Gesamtmodell** Die Differentialgleichung zur Beschreibung der Bedeckungsdynamik der  $i$ -ten Lage lautet

$$\begin{aligned}
\frac{dn_i}{dt} = & (n_i - n_{i+1})F_{ads} && \text{(Adsorption)} \\
& - (n_i - n_{i+1})k_D \exp\left(-\frac{E_{D,i}}{k_B T}\right) && \text{(Desorption)} \\
& - n_i(n_{i-2} - n_{i-1})D_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{Diff}}}{k_B T}\right) && \text{(Diffusion aus der Lage)} \\
& + n_{i+1}(n_{i-1} - n_i)D_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{Diff}}}{k_B T}\right) && \text{(Diffusion in die Lage)} \quad . \quad (6.1)
\end{aligned}$$

### 6.1.2 Die Simulationsergebnisse

Nach der Anpassung der Parameter wurden die Gleichgewichtsbedeckungen für die niedrige ( $F_{ads} = 4$  ML/s) und die hohe Flussrate ( $F_{ads} = 40$  ML/s) im Temperaturbereich von 55 bis 90 K berechnet.

**Niedriger Fluss** Im oberen Teilbild der Abb. 6.2 sind die Ergebnisse für die Bedeckungen  $n_i$  der vier simulierten Lagen bei der kleineren Adsorptionsrate  $F_{ads} = 4$  ML/s dargestellt. Für tiefe Temperaturen sind zunächst jeweils alle Lagen gefüllt, bis bei 64 K sowohl die vierte als auch die dritte Lage keine Bedeckung mehr enthalten.

Auffällig ist der extrem schnelle Übergang der dritten Lage vom vollen zum leeren Zustand, während die vierte Lage eine langsame Abnahme der Bedeckung mit der Temperatur zeigt. Letzteres ist auf die oben bereits angesprochene Begrenzung des Modells auf vier Lagen zurückzuführen, die zu einer Reduktion der Adsorption durch die Bedeckung in der vierten Lage führt, wodurch der langsame Abfall von  $n_4$  verursacht wird<sup>1</sup>. Das bedeutet, dass in dem Modell unterhalb von  $T = 64$  K Multilagenwachstum einsetzt.

Zu höheren Temperaturen hin nimmt dann die Bedeckung der zweiten Lage ab bis sie bei 70,5 K ebenfalls leer ist. Genau bei dieser Temperatur beginnt sich auch die erste Lage zu entleeren. In dem Bereich zwischen 64 und 70,5 K ist also die erste Lage stets vollständig und die zweite Lage teilweise gefüllt.

**Hoher Fluss** In Abb. 6.2 unten sind die Ergebnisse für die höhere Flussrate  $F_{ads} = 40$  ML/s gezeigt. Sie entsprechen qualitativ den oben besprochenen Ergebnissen für den niedrigen Fluss. Das Multilagenwachstum setzt jetzt allerdings schon bei 69,5 K ein und die zweite Lage ist erst bei 76,5 K ungefüllt. Die höhere Adsorptionsrate verursacht also im Wesentlichen einer Verschiebung der Temperaturskala um etwa 5 K.

**Vergleich mit dem Experiment** Am System Xe/CO/Ir(111) wurde das Multilagenwachstum unterhalb von etwa 60 K beobachtet (s. Abb. 5.4). Geht man davon aus, dass

<sup>1</sup>Bei Einbeziehung einer fünften Lage, deren Parameter mit der vierten identisch sind, zeigen die Lagen drei und vier identisches Verhalten und die fünfte Lage verhält sich wie die vierte Lage in Abb. 6.2.

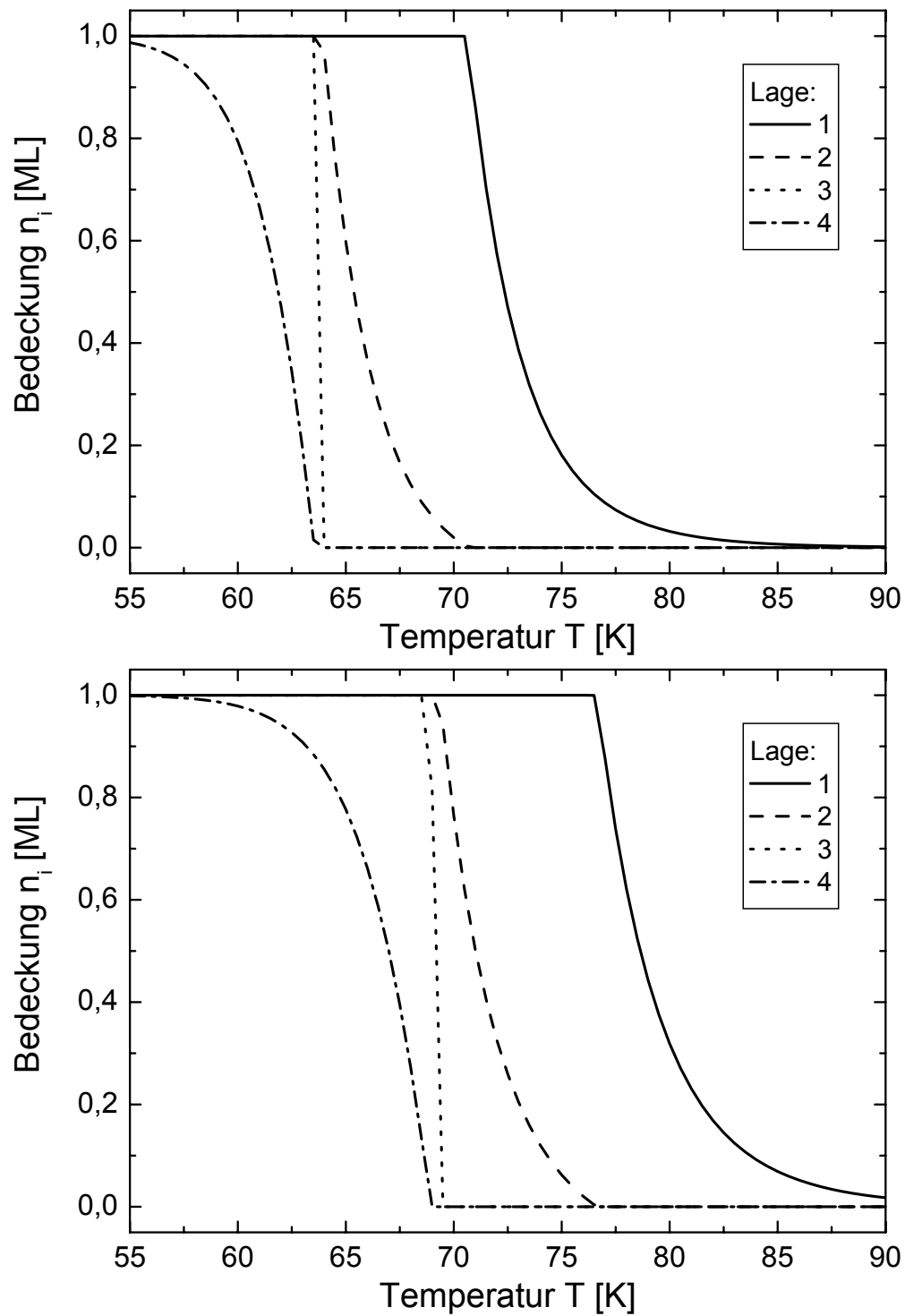


Abbildung 6.2: Simulationsergebnisse zur Adsorptions-Desorptions-Dynamik. Dargestellt ist jeweils die Bedeckung der vier simulierten Lagen als Funktion der Temperatur bei einer Adsorptionsrate von 4 ML/s (**oben**) bzw. 40 ML/s (**unten**).

die Temperaturmessung um 2 K zu tiefe Werte liefert (vgl. Kap. 4.4), so entspricht das einer Temperatur von 62 K, während die numerische Simulation 64 K als Grenze für das Multilagenwachstum ergibt. Die Abweichung könnte u. a. damit zusammenhängen, dass die tatsächliche Adsorptionsrate kleiner ist als die in Kap. 3.3.4.5 ermittelten 4 ML/s. Bei einem Fluss von z. B. 3 ML/s verschiebt sich der in Abb. 6.2 oben gezeigt Verlauf um knapp 1 K zu tieferen Temperaturen.

Die Signalstärke nahm von 60 (62) bis 67 (69) K langsam ab, bei höheren Temperaturen wurden keine Messungen durchgeführt. Das Modell sagt für diesen Temperaturbereich eine vollständig gefüllte erste Lage voraus, während die zweite Lage den gesamten Bereich zwischen voller und leerer Bedeckung überstreicht.

Die Unterschiede zwischen niedrigem und hohem Fluss decken sich qualitativ mit den experimentellen Beobachtungen (hier nicht dargestellt). Ab etwa 67 (69) K konnte unter hohem Fluss ein Oberflächensignal beobachtet werden, bei tieferen Temperaturen war immer (auch) ein Multilagensignal zu sehen.

**Fazit** Das einfache Modell liefert für niedrigen und hohen Fluss eine Vorhersage der Bedeckungsdynamik. Die maximalen Temperaturen für das Multilagenwachstum liegen in beiden Fällen etwa 2 K über den aus den Messungen bestimmten Werten. Die Messungen an Xe/CO/Ir(111) decken entsprechend dem Modellverhalten einen Temperaturbereich ab, in dem die erste Lage vollständig gefüllt ist und die zweite Lage eine Bedeckung zwischen null und eins aufweist. Das prinzipielle Verhalten ist in einem weiten Bereich unabhängig von der Adsorptionsrate.

## 6.2 Die chemische Verschiebung

Aufbauend auf den Simulationsergebnissen zur Adsorption-Desorptions-Dynamik im vorangegangenen Abschnitt soll im folgenden ein detailliertes Bild der Situation von Xenon auf der kohlenmonoxidbedeckten Ir(111)-Oberfläche entwickelt werden. Ausgehend von der in Kap. 5.1.1 bzw. Kap. 5.3.1 beschriebenen Struktur der CO- bzw. Xe-Adsorption auf der Metalloberfläche wird die Geometrie des Systems analysiert. Im Vorgriff auf die Ergebnisse dieser Analyse ist die Struktur des Modells in Abb. 6.3 schematisch dargestellt.

Mit Hilfe theoretischer Werte für die chemischen Verschiebungen der einzelnen Bindungen von  $^{129}\text{Xe}$  in diesem System lässt sich daraus eine Vorhersage für die chemische Verschiebung des Gesamtsystems Xe/CO/Ir(111) entwickeln (Kap. 2.1.3.4), die mit den temperatur- und winkelabhängigen NMR-Messungen zu vergleichen ist.

### 6.2.1 Die Modellstruktur von Xe/CO/Ir(111)

**Die CO-Pufferlage** Wie in Kap. 5.1.1 dargelegt führte die Präparation der Ir(111)-Oberfläche mit CO zu einer Bedeckung von  $\theta = 1/3$  ML mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur [57], wie sie in Abb. 5.2 dargestellt ist. Diese Struktur ist genau wie die der Substrat-

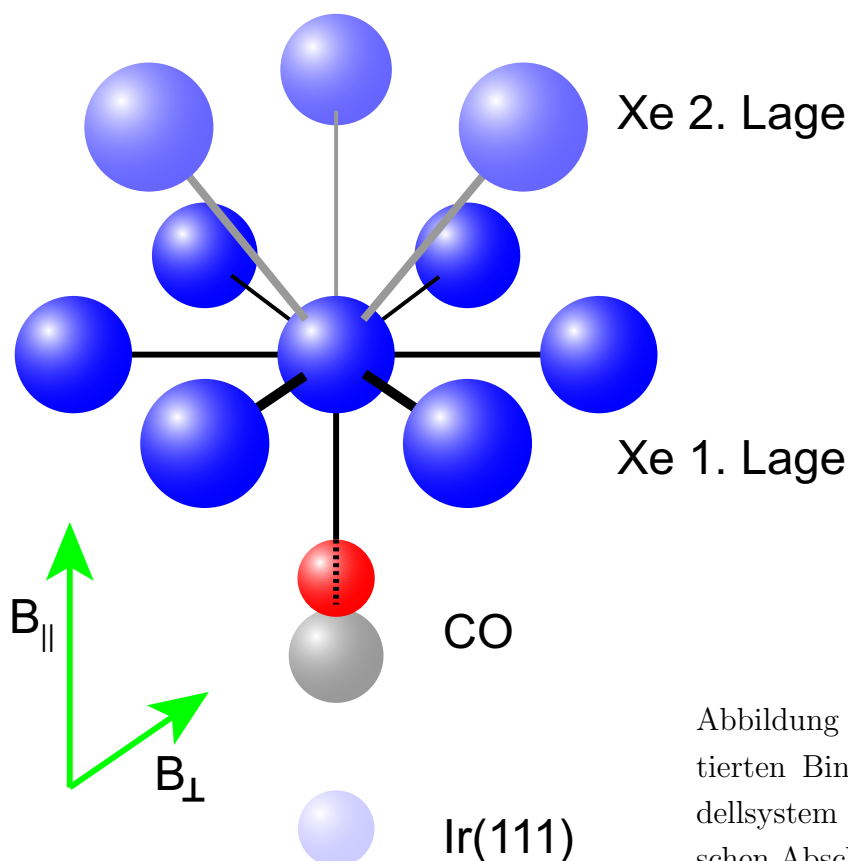


Abbildung 6.3: Das Schema der diskutierten Bindungs-Struktur für das Modellsystem zur Beschreibung der chemischen Abschirmung von Xe/CO/Ir(111).

Oberflächenatome hexagonal mit einem  $\sqrt{3}$ -mal größeren Abstand der CO-Moleküle im Vergleich zu den Ir-Atomen (vgl. Tab. 3.1), der Abstand beträgt also  $r_{CO} = 4,7 \text{ \AA}$ . Die CO-Moleküle stehen senkrecht auf den Iridiumatomen (*on-top*) und sind über das C-Atom an diese gebunden [56,57].

**Xe auf der CO-Lage** Über die Adsorption von Xenon auf einer mit CO präparierten Metall-Einkristalloberfläche gibt es in der Literatur keine Untersuchungen. Neben den TDS-Messungen in Kap. 4.4 konnten auch mit der vorhandenen Apparatur leider keine weiteren Analysen durchgeführt werden, so dass keine direkten Informationen über die Struktur und Geometrie vorliegen. An dieser Stelle muss man sich also mit möglichst plausiblen Annahmen behelfen.

An erster Stelle steht die Tatsache, dass Xenon auf der Ru(001)-Oberfläche, die in Struktur und Atomabstand identisch mit der Iridiumoberfläche ist, genau wie CO in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Struktur adsorbiert (Kap. 5.3.1 und [64]). Der Xe–Xe-Abstand beträgt dann  $r_{Xe} = r_{CO} = 4,7 \text{ \AA}$ . Der Abstand zum nächsten Nachbarn im Xe-Kristallgitter ist bei 85 K  $r_{Xe} = 4,4 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. A.1). Die Monolage lässt sich auf dem Metall durch Adsorption von weiterem Xenon verdichten bis der mittlere Abstand nur noch  $r_{Xe} \approx 4,3 \text{ \AA}$  beträgt [52]. Dies ist im vorliegenden Fall aber unwahrscheinlich, da die Temperatur stets in der Nähe oder sogar über der Desorptionstemperatur der ersten Lage war und die Bindungsenergie an die Oberfläche, also die CO-Schicht, viel kleiner ist als an die Metalloberfläche.

Die Übereinstimmungen der Struktur von Xenon und Kohlenmonoxid legen die Vermu-



tung nahe, dass Xe auf der CO-Schicht ebenfalls in dieser Struktur adsorbiert, d. h. als hexagonal dicht gepackte Lage mit einem Abstand von  $r_{\text{Xe}} = 4,7 \text{ \AA}$ . Ein geringerer Abstand von  $r_{\text{Xe}} = 4,5 \text{ \AA}$  erscheint möglich, da die Wechselwirkung mit der CO-Lage relativ schwach ist und dieser Abstand dem im Xe-Festkörper entspräche. Das würde eine inkommensurable Bedeckung bedeuten.

Über den genauen Bindungsplatz lässt sich keine Aussage treffen. Sowohl ein *on-top*-Platz wie bei der Adsorption auf Ruthenium als auch ein Muldenplatz erscheinen denkbar und müssen noch diskutiert werden. In beiden Fällen stellt sich die Frage nach dem Bindungsabstand Xe–CO. Aus [67] entnimmt man einen mittleren Abstand zwischen Xe und dem Schwerpunkt (CM) von CO im Gasgemisch von  $r_{\text{Xe-CM(CO)}} = 4,2$  bzw.  $4,4 \text{ \AA}$ , wobei das Minimum des Bindungspotentials in einem Winkel von  $70\text{--}90^\circ$  bzgl. der C–O-Richtung auftritt. Eine Abschätzung über die Summen der Atomradien ( $R_{\text{Xe}} = 2,2 \text{ \AA}$  und  $R_{\text{O}} = 1,4 \text{ \AA}$ ) und die Bindungslänge von  $1,13 \text{ \AA}$  für CO liefert eine Bindungslänge  $r_{\text{Xe-CM(CO)}} = 4,1 \text{ \AA}$ .

Die Rate von  $4 \text{ ML/s}$ , mit der das polarisierte Xenon auf die Oberfläche trifft, macht trotz der erhöhten Temperatur die Ausbildung einer zweiten, evtl. sogar dritten Lage mehr als wahrscheinlich. Darauf deuten auch die Simulationen zur Adsorptions-Desorptions-Dynamik hin (Kap. 6.1). Die weitere Diskussion wird sich auf zwei hexagonal dicht gepackte Lagen beschränken, deren Füllgrad bzw. Bedeckung ebenfalls zu diskutieren ist.

### 6.2.2 Die chemische Verschiebung des Modellsystems

Das Modellsystem kann auf zwei unterschiedliche Bindungstypen reduziert werden. Da sind zum einen die Xe–Xe-Bindungen der Xe-Atome untereinander und zum anderen die Xe–CO-Bindung in Richtung des Substrats. Für beide Bindungstypen sind die Werte der isotropen Verschiebung  $\sigma_{\text{iso}}$  und der Anisotropie  $\Delta\sigma$  in Abhängigkeit von der Bindungslänge für *freie Moleküle* aus Rechnungen der Gruppe von Jameson bekannt [67, 68]<sup>2</sup>. Unter Berücksichtigung der Winkel  $\vartheta$  der Bindungen relativ zum Magnetfeld kann damit und mit Gl. 2.30 für jede einzelne Bindung die resultierende chemische Verschiebung  $\sigma$  angegeben werden.  $\vartheta$  hängt dabei von der Orientierung  $\theta$  des Kristalls gegenüber dem  $\mathbf{B}_0$ -Feld ab. Im folgenden werden daher die chemischen Verschiebungen für  $\theta = 0$  und  $90^\circ$  bestimmt. Die Summe aller Verschiebungen ergibt dann  $\sigma_{\parallel}^G$  und  $\sigma_{\perp}^G$  für das Gesamtsystem<sup>3</sup>, das wegen der axialen Symmetrie ebenfalls (mit Gl. 2.31) durch Gl. 2.30 beschrieben werden kann.

Der beschriebene Ansatz ignoriert bewusst den Einfluss des metallischen Substrates. Dieser äußert sich zum einen indirekt durch die chemische Bindung der CO-Moleküle an das Iridium. Damit verbunden ist eine Änderung der Wechselwirkung zwischen dem CO und dem  $^{129}\text{Xe}$ , was sich unweigerlich auch in einer veränderten chemischen Verschiebung niederschlagen wird. Zum anderen könnte es auch einen direkten Einfluss geben, wenn die

<sup>2</sup>Im Falle von Xe und CO ist die Anisotropie nur für die beiden linearen Konfigurationen Xe–OC und Xe–CO berechnet worden.

<sup>3</sup>Die Indizes  $\perp$  und  $\parallel$  beziehen sich beim Gesamtsystem auf die Orientierung der Oberflächennormalen zum äußeren Magnetfeld, die durch den Winkel  $\theta$  gegeben ist.

CO-Pufferlage die Wechselwirkung zwischen dem  $^{129}\text{Xe}$  und dem Kristall nicht vollständig unterdrückt. Da über beide Effekte bislang noch keinerlei Wissen vorhanden ist, müssen sie vorläufig unberücksichtigt bleiben.

### 6.2.2.1 Die Xe–Xe-Bindungen

**Vorbemerkung** Bei der folgenden Diskussion ist zu beachten, dass in der Literatur nicht nur die chemische Verschiebung, sondern auch die Abschirmung (*shielding*) relativ zum freien Atom verwendet wird. Dabei wird eine *kleinere* Abschirmung durch einen *negativen* Wert ausgedrückt. Eine *kleinere* Abschirmung hat aber eine *positive* (Frequenz-)Verschiebung zur Folge, weil sich dadurch die Resonanzfrequenz *erhöht*. Die Abschirmungen entsprechen also nach einem Vorzeichenwechsel den in dieser Arbeit verwendeten chemischen Verschiebungen.

Um die Situation möglichst einfach zu halten, wurden für die Diskussion in diesem Kapitel die hier in dieser Arbeit gemessenen Werte für die Verschiebung in der folgenden Diskussion als Abschirmungen ausgedrückt.

**Literatur** Die chemische Abschirmung von Dimeren aus Xenon und einem weiteren Edelgasatom wurde von Jameson *et al.* in [68] untersucht. Die berechneten Abschirmungen  $\sigma_{\text{iso}}$  und  $\sigma_{\parallel}$  bzw.  $\sigma_{\perp}$  sind in Abb. 6.4 dargestellt<sup>4</sup>.

Aus den Abbildungen kann man für verschiedene Abstände der Xe–Xe-Bindung die entsprechenden Werte für die chemische Abschirmung entnehmen. Für einige mögliche Abstände sind diese in Tab. 6.1 aufgeführt.

**Die Bindungs-Geometrie** Ausgehend von dem im vorigen Abschnitt entworfenen Modell kann die Wechselwirkung der Xenonatome untereinander sinnvoll in zwei Anteile zerlegt werden:

1. Die Intra-Lagen-Wechselwirkung der Xenonatome innerhalb einer Lage und
2. die Inter-Lagen-Wechselwirkung mit den Xenonatomten in der jeweils anderen Lage.

Für beide betrachteten Kristallorientierungen ist das System der beiden Xenonlagen spiegelsymmetrisch, so dass die Geometrie nur für eine Lage untersucht werden muss.

**1: Die Intra-Lagen-Abschirmung** In jeder hexagonalen Lage ist ein Xenonatom von sechs nächsten Nachbarn im jeweils gleichen Abstand umgeben, die Bindungen liegen alle in einer Ebene parallel zur Kristalloberfläche und zwischen zwei benachbarten Bindungen ist jeweils ein Winkel von  $60^\circ$ . Die übernächsten Nachbarn sind so weit entfernt, dass sie nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

In der Kristallstellung  $\theta = 0^\circ$  steht das  $\mathbf{B}_0$ -Feld senkrecht auf der Oberfläche. Weil alle Bindungen in der Oberflächenebene liegen, ist der Winkel zwischen der Bindungsachse und

<sup>4</sup>Mit Gl. 2.31 kann aus den beiden letzten die Anisotropie  $\Delta\sigma$  bestimmt werden.

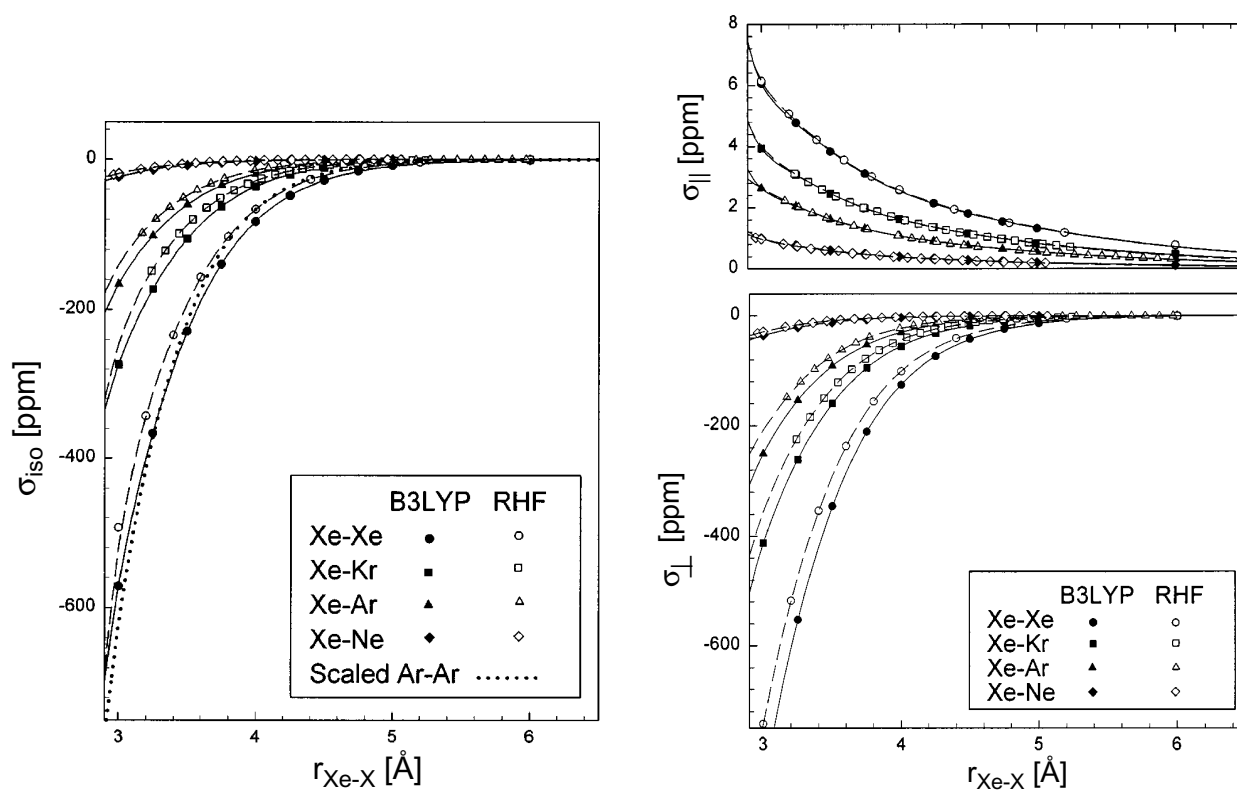


Abbildung 6.4: Ergebnisse von DFT- und Hartree-Fock-Rechnungen aus [68] für die chemische Abschirmung von  $^{129}\text{Xe}$  in Xe-Edelgas-Dimeren Xe-X als Funktion des Bindungsabstandes  $r_{\text{Xe-X}}$  mit X=Ne, Ar, Kr und Xe. **Links** ist die isotrope Abschirmung  $\sigma_{\text{iso}}$  dargestellt. **Rechts** ist die Anisotropie in der Darstellung der Maximal- und Minimalwerte der chemischen Abschirmung  $\sigma_{\parallel}$  und  $\sigma_{\perp}$  gezeigt. Zu beachten ist die Vorzeichenkonvention (s. Text).

| $r_{\text{Xe}} [\text{\AA}]$ | $\sigma_{\text{iso}} [\text{ppm}]$ | $\Delta\sigma [\text{ppm}]$ | $\sigma_{\parallel} [\text{ppm}]$ | $\sigma_{\perp} [\text{ppm}]$ |
|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 4,3                          | -40                                | 60                          | 2,0                               | -58                           |
| 4,4                          | -32                                | 51                          | 1,9                               | -49                           |
| 4,5                          | -26                                | 42                          | 1,8                               | -40                           |
| 4,7                          | -16                                | 26                          | 1,6                               | -24                           |
| 4,9                          | -11                                | 16                          | 1,4                               | -15                           |

Tabelle 6.1: Die isotrope Abschirmung  $\sigma_{\text{iso}}$ , die Anisotropie  $\Delta\sigma$  und die Extremwerte  $\sigma_{\parallel}$  und  $\sigma_{\perp}$  für Xe-Xe-Dimere mit drei verschiedenen Bindungsabständen aus [68]. Zu beachten ist die Vorzeichenkonvention (s. Text).

dem Feld für alle Bindungen immer  $\vartheta = 90^\circ$ . Die chemische Abschirmung ist also gerade

$$\sigma_{\text{Intra}}(0^\circ) = 6\sigma_{\perp} = 6\sigma_{\text{iso}} - 2\Delta\sigma \quad . \quad (6.2)$$

Für  $\theta = 90^\circ$  liegt das  $\mathbf{B}_0$ -Feld in der Ebene der Bindungen. Die laterale chemische Abschirmung ergibt sich somit aus

$$\sigma_{\text{Intra}}(90^\circ) = \sum_{i=1}^6 \sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma \frac{3 \cos^2(i 60^\circ + \vartheta_0) - 1}{3} = 6\sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma \quad , \quad (6.3)$$

wobei  $\vartheta_0$  die Orientierung des Sechsrings bzgl. der Richtung des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes bei einer Drehung um die Symmetrieachse angibt. Das Ergebnis ist unabhängig von  $\vartheta_0$ , d. h. die chemische Abschirmung ist in Bezug auf diese Drehung isotrop.

**2: Die Inter-Lagen-Abschirmung** In der zweiten Lage hat jedes Xenonatom der ersten Lage drei nächste Nachbarn, mit denen es die Ecken eines Tetraeders bildet. Steht das äußere Magnetfeld senkrecht auf der Oberfläche, also  $\theta = 0^\circ$ , bilden alle drei Bindungen denselben Winkel  $\vartheta$  mit diesem, und man erhält

$$\sigma_{\text{Inter}}(0^\circ) = 3\sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma \quad . \quad (6.4)$$

In der anderen Kristallstellung sind die Winkel  $\vartheta$  unterschiedlich und abhängig von der Orientierung des Tetraeders bei einer Rotation um die Oberflächennormale. Die Summe über die drei Bindungen analog zu Gl. 6.3 liefert

$$\sigma_{\text{Inter}}(90^\circ) = 3\sigma_{\text{iso}} - \frac{1}{2}\Delta\sigma \quad . \quad (6.5)$$

**Die Xe–Xe-Gesamtabschirmung und die Bedeckungsabhängigkeit** Die gesamte chemische Abschirmung der Xenon-Doppellage setzt sich additiv aus dem Intra- und dem Inter-Lagenanteil zusammen. Das betrachtete Strukturmodell entspricht dabei einer Momentaufnahme des Systems, da alle Atome wegen der hohen thermischen Anregung schnell diffundieren. Sowohl in den Lagen als auch zwischen ihnen findet gemessen an den für die NMR relevanten Zeitskalen ein schneller Austausch statt. Die experimentell beobachtete chemische Abschirmung entspricht daher der mittleren chemischen Abschirmung im Modell.

Zusätzlich geht die Bedeckung in jeder Lage ein. Die Abschirmungen wurden ja für die maximale Anzahl von Nachbaratomen bestimmt. Wegen der schnellen Diffusion kann diese maximale Wechselwirkung einfach mit der relativen Bedeckung  $n_1$  bzw.  $n_2$  (bezogen auf die maximale Bedeckung in einer Lage) in der ersten bzw. zweiten Lage skaliert werden, um diesen Einfluss zu berücksichtigen.

Die beiden Lagen müssen hier getrennt behandelt werden, da ihre Bedeckungen i. allg. unterschiedlich sind und ihr Einfluss nicht symmetrisch ist. Dies wird deutlich, wenn man bedenkt, dass die Atome der zweiten Lage immer auf Atomen der ersten Lage gebunden sind. Ihnen steht also nur der Anteil  $n_1$  der Gesamtfläche zur Verfügung. In der zweiten Lage ist

die effektive relative Bedeckung somit  $n_2^{\text{eff}} = n_2/n_1$ . Außerdem ist der Inter-Lagen-Effekt für ein Atom der zweiten Lage näherungsweise immer maximal, da es sich ja immer auf den Atomen der ersten Lage befindet.

Die Gesamtabschirmung setzt sich somit aus den folgenden vier Anteilen zusammen:

1. Die Intra-Lagen-Abschirmung der ersten Lage ist proportional zu  $n_1$ ;
2. Die Inter-Lagen-Abschirmung, betrachtet für ein Atom der ersten Lage, skaliert mit  $n_2^{\text{eff}} = n_2/n_1$ ;
3. Die Intra-Lagen-Abschirmung der zweiten Lage ist ebenfalls proportional zu  $n_2^{\text{eff}}$ ;
4. Die Inter-Lagen-Abschirmung aus Sicht der zweiten Lage ist konstant mit  $n_1^{\text{eff}} = 1$ .

Mit den Gleichungen 6.2–6.5 erhält man für die gesamte chemische Abschirmung der Xenon-Doppellage für die Kristallstellung  $\theta = 0^\circ$

$$\begin{aligned} \sigma_{\parallel}^G(\text{Xe}) &= n_1 \sigma_{\text{Intra}}(0^\circ) && + n_2^{\text{eff}} \sigma_{\text{Inter}}(0^\circ) + && (1. \text{ Lage}) \\ & n_2^{\text{eff}} \sigma_{\text{Intra}}(0^\circ) && + n_1^{\text{eff}} \sigma_{\text{Inter}}(0^\circ) && (2. \text{ Lage}) \\ &= \left( n_1 + \frac{n_2}{n_1} \right) (6\sigma_{\text{iso}} - 2\Delta\sigma) + \left( \frac{n_2}{n_1} + 1 \right) (3\sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma) && (6.6) \end{aligned}$$

und für  $\theta = 90^\circ$

$$\begin{aligned} \sigma_{\perp}^G(\text{Xe}) &= n_1 \sigma_{\text{Intra}}(90^\circ) && + n_2^{\text{eff}} \sigma_{\text{Inter}}(90^\circ) + && (1. \text{ Lage}) \\ & n_2^{\text{eff}} \sigma_{\text{Intra}}(90^\circ) && + n_1^{\text{eff}} \sigma_{\text{Inter}}(90^\circ) && (2. \text{ Lage}) \\ &= \left( n_1 + \frac{n_2}{n_1} \right) (6\sigma_{\text{iso}} + \Delta\sigma) + \left( \frac{n_2}{n_1} + 1 \right) (3\sigma_{\text{iso}} - \frac{1}{2}\Delta\sigma) \quad . && (6.7) \end{aligned}$$

### 6.2.2.2 Die Xe–CO-Bindung

**Literatur** In [67] wurde von de Dios und Jameson die chemische Abschirmung (s. o.) von Xenon in Gasgemischen mit den Molekülen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  theoretisch untersucht. Die Ergebnisse für die isotrope Abschirmung  $\sigma_{\text{iso}}$  und die Anisotropie  $\Delta\sigma$  sind in Abb. 6.5 dargestellt.

Aus diesen quantenchemischen Rechnungen kann eine Abschätzung für die chemische Abschirmung durch die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Xenon und den CO-Molekülen bestimmt werden. Dabei wird natürlich — wie oben bereits erwähnt — vernachlässigt, dass die Kohlenmonoxidmoleküle durch die Bindung an den Iridium-Festkörper in ihren elektronischen Eigenschaften verändert werden.

**Die Bindungs-Geometrie** Bevor die chemische Abschirmung für die Xe–CO-Bindung ermittelt werden kann, muss zunächst ihre Geometrie diskutiert werden. In Kap. 6.2.1 wurden zwei mögliche Plätze für Xe auf der CO-Pufferlage gegeben.

Die erste denkbare Möglichkeit ist ein zwei- oder dreifach koordinierter Muldenplatz. In beiden Fällen ergibt sich eine gewinkelte Anordnung der Verbindungen Xe–O und O–C, d. h. der Winkel  $\phi$  (vgl. Abb. 6.5) ist nicht  $0^\circ$ . Für diese Geometrie lässt sich zwar prinzipiell ein Ausdruck für die chemische Abschirmung bestimmen, aber in [67] wurde nur der isotrope Anteil der Abschirmung für eine solche Konfiguration berechnet (Abb. 6.5 links), während die Anisotropie nur für die linearen Konfigurationen ( $\phi = 0$  und  $180^\circ$ ) bestimmt wurde (Abb. 6.5 rechts). Diese Bindungsplätze können daher vorerst nicht weiter untersucht werden.

Als zweite Möglichkeit bleibt die Bindung des Xenonatoms genau auf einem CO-Molekül, also in der lineare Konfiguration Xe–OC ( $\phi = 0^\circ$ ). Die Xe–OC-Bindung ist parallel zur Oberflächennormale des Kristalls, also für die beiden Kristallorientierungen  $\theta = 0$  und  $90^\circ$  parallel bzw. senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Der Einfluss der nächsten Nachbarn wird vernachlässigt, weil dieser aus den eben genannten Gründen ebenfalls nicht berechenbar wäre. Wegen des großen Abstandes wird der Fehler aber gering sein.

Es stellt sich noch die Frage nach dem Abstand  $r_{\text{Xe-CM(CO)}}$  der Bindung. Als untere Grenze kann die Abschätzung aus den van-der-Waals-Radien aus Kap. 6.2.1 genommen werden und als obere Grenze wird der in [67] berechnete mittlere Wert für den Abstand des Xenons zum Schwerpunkt verwendet um einen plausiblen Bereich für die chemische Abschirmung zu erhalten. Die so ermittelten Werte aus Abb. 6.5 sind in Tab. 6.2 aufgeführt.

**Die resultierende chemische Abschirmung** Wie oben ausgeführt soll die Wechselwirkung der adsorbierten Xenonatomene nur für eine Bindung an ein CO-Molekül in linearer Konfiguration diskutiert werden. Die chemische Abschirmung im Modellsystem ergibt sich damit direkt aus  $\sigma_{\parallel}$  und  $\sigma_{\perp}$  mit

$$\sigma_{\parallel}^G(\text{Xe-CO}) = \sigma_{\parallel} \approx 0 \quad \text{und} \quad (6.8)$$

$$\sigma_{\perp}^G(\text{Xe-CO}) = \sigma_{\perp} \quad . \quad (6.9)$$

Für die erste Stellung sieht man in Tab. 6.2, dass die Wechselwirkung praktisch zu vernachlässigen ist. In der senkrechten Stellung ( $\theta = 90^\circ$ ) ist sie dagegen signifikant, nimmt aber mit größeren Abständen ab und erreicht für  $r_{\text{Xe-CM(CO)}} > 4,4 \text{ \AA}$  ebenfalls eine zu vernachlässigende Größe. Dies rechtfertigt die Beschränkung auf den gewählten Bereich der Bindungslängen.

Die Ergebnisse hier lassen sich verallgemeinern. Aus Symmetriegründen ist  $\sigma_{\parallel}$  rein dia- und  $\sigma_{\perp}$  dia- und paramagnetisch [21]. Die diamagnetische Abschirmung ist viel kleiner als die paramagnetische, so dass im Endeffekt  $\sigma_{\perp}$  groß,  $\sigma_{\parallel}$  dagegen sehr klein ist.

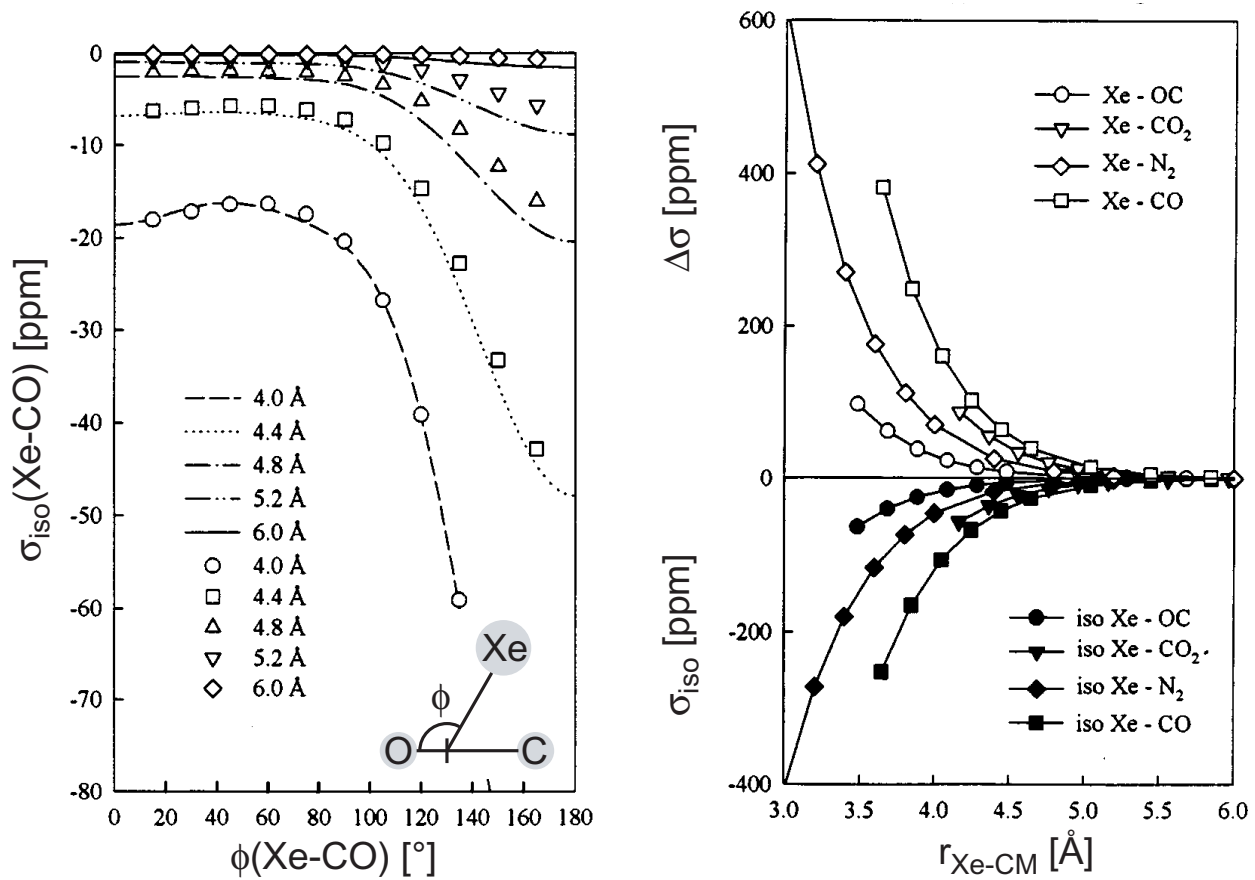


Abbildung 6.5: Ergebnisse von Hartree-Fock-Rechnungen aus [67] für die chemische Abschirmung von  $^{129}\text{Xe}$  in Gasgemischen mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$ .

**Links** ist die isotrope Abschirmung  $\sigma_{\text{iso}}$  als Funktion des Winkels  $\phi$  (s. Skizze) für verschiedene Abstände  $r_{\text{Xe-CM}(\text{CO})}$  zwischen Xenon und Schwerpunkt (CM) aufgetragen.

**Rechts** ist die Anisotropie  $\Delta\sigma$  für die verschiedenen Moleküle als Funktion des Abstands  $r_{\text{Xe-CM}}$  zwischen Xenon und dem Schwerpunkt (CM) dargestellt. Für Xe und CO sind beide mögliche lineare Konfigurationen berücksichtigt, im unteren Feld ist zum Vergleich  $\sigma_{\text{iso}}$  gezeigt.

Zu beachten ist die Vorzeichenkonvention (s. Kap. 6.2.2.1).

| $r_{\text{Xe-CM}(\text{CO})}$ [Å] | $\sigma_{\text{iso}}$ [ppm] | $\Delta\sigma$ [ppm] | $\sigma_{\parallel}$ [ppm] | $\sigma_{\perp}$ [ppm] |
|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|------------------------|
| 4,1                               | -15,5                       | 22,6                 | -0,1                       | -22,7                  |
| 4,4                               | -7,5                        | 8,7                  | -1,7                       | -10,4                  |

Tabelle 6.2: Die isotrope Abschirmung  $\sigma_{\text{iso}}$ , die Anisotropie  $\Delta\sigma$  und die Extremwerte  $\sigma_{\parallel}$  und  $\sigma_{\perp}$  für die lineare Konfiguration Xe-OC mit zwei verschiedenen Bindungsabständen aus [67].

Zu beachten ist die Vorzeichenkonvention (s. Kap. 6.2.2.1).



### 6.2.2.3 Die Gesamtabschirmung von Xe/CO/Ir(111)

Die Gesamtabschirmung setzt sich zusammen aus den in Gl. 6.6 und 6.7 bestimmten Anteilen  $\sigma_{\perp}^G(\text{Xe})$  bzw.  $\sigma_{\parallel}^G(\text{Xe})$  der Xe-Xe-Wechselwirkung und den in Gl. 6.8 und 6.9 beschriebenen Anteilen  $\sigma_{\perp}^G(\text{Xe-CO})$  bzw.  $\sigma_{\parallel}^G(\text{Xe-CO})$  der Wechselwirkung mit der Oberfläche.

Die Beschreibung des ersten Anteils geht davon aus, dass die beobachtete Abschirmung einer über beide Lagen gemittelten Abschirmung entspricht, was aufgrund der schnellen Diffusion gerechtfertigt ist. Die Xe-CO-Wechselwirkung betrifft aber nur die Atome der ersten Lage und der Anteil an der Gesamtabschirmung ist entsprechend proportional zur Bedeckung  $n_1$ . Die Ausdrücke für die chemische Abschirmung des gesamten Systems Xe/CO/Ir(111) lauten damit für

$$\theta = 0^\circ \quad \sigma_{\parallel}^G = \sigma_{\parallel}^G(\text{Xe}) \quad (6.10)$$

und für

$$\theta = 90^\circ \quad \sigma_{\perp}^G = \sigma_{\perp}^G(\text{Xe}) + n_1 \sigma_{\perp}^G(\text{Xe-CO}) \quad (6.11)$$

### 6.2.3 Der Vergleich mit Xe/CO/Ir(111)

**Vorbemerkungen** Im Rahmen der Herleitung der Gesamtabschirmung für das System Xe/CO/Ir(111) wurde klar, dass der Einfluss des Substrats CO/Ir(111) nur unzureichend beschrieben werden kann, da über die tatsächliche Wechselwirkung noch zu wenig bekannt ist. Die aus der Geometrie und den Rechnungen erhaltenen Ergebnisse für diesen Anteil der Abschirmung sollten daher mehr als eine erste Abschätzung betrachtet werden. Bei dem folgenden Vergleich wird deshalb die entwickelte Beschreibung der chemischen Abschirmung benutzt um aus den Messdaten eine Vorhersage für diese unbekannte Wechselwirkung zu erhalten.

Das ist möglich, wenn die Beschreibung der Xe-Xe-Wechselwirkung durch das Modell relativ genau ist. Einen Hinweis auf deren Güte liefert ein Vergleich zwischen Modell und Experiment für die chemische Abschirmung des Xenonfilms. Der auf dieselbe Weise wie oben bestimmte theoretische Wert für die Abschirmung beträgt bei Verwendung des Nächste-Nachbar-Abstandes von  $r_{\text{Xe-Xe}} = 4,40 \text{ \AA}$  aus Tab. A.1 für den Festkörper bei 85 K und der Ergebnisse für das Xe-Xe-Dimer aus [68]  $\sigma_{\text{FK}} = 12\sigma_{\text{iso}} = -381 \pm 24 \text{ ppm}$ . Experimentell beobachtet wurde (Abb. B.1) bei Berücksichtigung der Suszeptibilitätseffekte aus Kap. 4.2.3 eine kleinere Abschirmung von  $\sigma_{\text{FK,Exp.}} = -331 \text{ ppm}$ . Die Abweichung des theoretischen Werts beträgt somit -50 ppm oder -14%.

Dieses Ergebnis lässt sich nicht durch eine geringere Dichte des Xenonfilms erklären. Die Dichte müsste so stark reduziert sein, dass die Linienbreite deutlich größer wäre als die beobachtete. Es bleibt daher nur der Schluss, dass die Abschirmung durch das Modell in diesem Fall zu groß wiedergegeben wird. Eine derartige Abweichung ist für kondensierte Systeme nicht sehr überraschend. Derselbe Effekt dürfte auch bei der Beschreibung des Systems Xe/CO/Ir(111) auftreten, wenn auch vielleicht nicht in derselben Stärke.



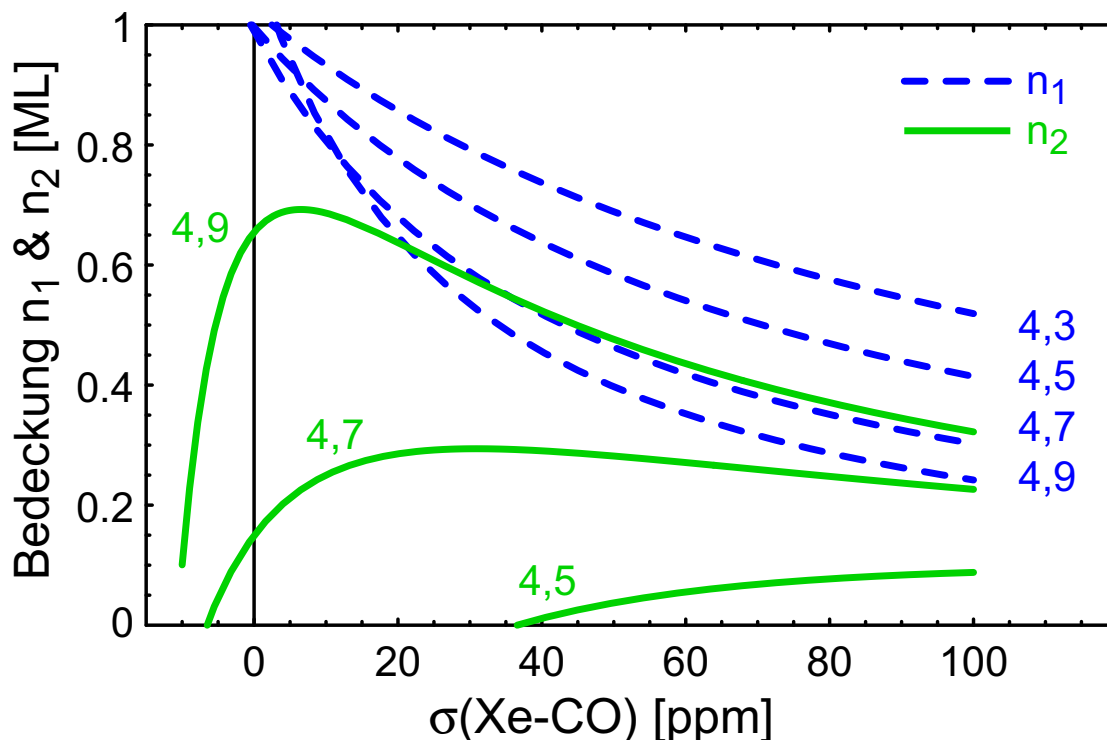


Abbildung 6.6: Die Resultate aus dem Vergleich der gemessenen Winkelabhängigkeit mit der theoretischen Vorhersage. Die Darstellung zeigt die Bedeckungen  $n_1$  und  $n_2$  der ersten und zweiten Xe-Lage als Funktion der chemischen Abschirmung  $\sigma(\text{Xe-CO})$  des Substrats für vier verschiedene Xe-Xe-Abstände  $r_{\text{Xe-Xe}} = 4,3, 4,5, 4,7$  und  $4,9 \text{ \AA}$ . Geht man von einer zu starken Abschirmung des Modells aus (Kap. 6.2.3), müssen die in der Abbildung angegebenen Abstände durch geringfügig (einige  $1/100 \text{ \AA}$ ) kleinere ersetzt werden.

### 6.2.3.1 Die Winkelabhängigkeit

Ausgehend von der Annahme, dass die chemische Abschirmung durch das Modell im Hinblick auf die Xe-Xe-Wechselwirkung gut beschrieben wird, lässt sich aus den Ergebnissen der Winkelabhängigkeit eine Beschreibung der Bedeckungsdynamik herleiten.

Setzt man die Ausdrücke für  $\sigma_{\parallel}^G$  bzw.  $\sigma_{\perp}^G$  in Gl. 6.10 bzw. 6.11 mit den experimentell bestimmten Werten  $\sigma_{\parallel}^{\text{exp}} = -194 \text{ ppm}$  und  $\sigma_{\perp}^{\text{exp}} = -150 \text{ ppm}$  für die Abschirmung (Abb. 5.5) gleich, erhält man einen Zusammenhang zwischen den Bedeckungen  $n_1$  und  $n_2$  der ersten bzw. zweiten Lage und der chemischen Abschirmung durch das Substrat, die im folgenden mit  $\sigma(\text{Xe-CO})$  bezeichnet wird, auch wenn darin evtl. Anteile einer direkten Wechselwirkung mit der metallischen Oberfläche enthalten sind. Als Parameter geht der Abstand  $r_{\text{Xe-Xe}}$  der Xenonatome untereinander ein. In Abb. 6.6 sind die Bedeckungen als Funktion von  $\sigma(\text{Xe-CO})$  für verschiedene Xe-Xe-Abstände dargestellt.

**Diskussion** Anhand der Resultate dieses Vergleichs lassen sich die möglichen Parameterbereiche für die Abschirmung des Substrats und die Abstände  $r_{\text{Xe-Xe}}$  in den Xenonlagen einschränken.

Zunächst fällt auf, dass für  $\sigma(\text{Xe-CO}) < 0$  ppm keine physikalisch sinnvolle Lösung existiert, da die Bedeckung der ersten Lage für alle Abstände größer als eins sein müsste, und für  $r_{\text{Xe-Xe}} \lesssim 4,65 \text{ \AA}$  ist außerdem in diesem Bereich  $n_2$  negativ. Damit fällt der gesamte Bereich für die Substratwechselwirkung weg, der in Kap. 6.2.2.2 auf der Basis der *on-top*-Bindung von Xe auf CO ermittelt wurde (vgl. Tab. 6.2). Es wird damit offensichtlich, dass die dort beschriebenen Bindungsverhältnisse die Situation nicht richtig wiedergeben und/oder die Einflüsse des metallischen Substrats eine wesentliche Rolle spielen.

Für  $r_{\text{Xe-Xe}} = 4,3 \text{ \AA}$  existiert im gesamten dargestellten Bereich von  $\sigma(\text{Xe-CO})$  keine physikalische Lösung, weil die Bedeckung der zweiten Lage überall negativ sein müsste. Sinnvolle Lösungen erhält man erst bei größeren Abständen, wobei sich der mögliche Bereich der chemischen Abschirmung zunächst von großen Werten her zu kleineren vergrößert. Bei großen Xe-Xe-Abständen tritt dann die an den Kurven für  $r_{\text{Xe-Xe}} = 4,9 \text{ \AA}$  erkennbare Situation ein, dass oberhalb eines bestimmten Wertes der Substrat-Abschirmung  $n_2 > n_1$  ist, was wieder eine unphysikalische Lösung darstellt. Für  $4,9 \text{ \AA}$  ist der mögliche Bereich der chemischen Abschirmung dadurch auf etwa 4–20 ppm beschränkt. Für noch größere Abstände existieren wie schon für sehr kleine keine Lösungen mehr.

Die Diskussion bislang zeigt also, dass der Abstand der Xenonatome untereinander in einem Bereich von etwa 4,5–4,9  $\text{\AA}$  liegen muss, was mit den Erwartungen aus Kap. 6.2.2.1 übereinstimmt. Weiterhin ist der Wert der chemischen Abschirmung durch das Substrat auf positive Werte begrenzt, was im Widerspruch zu den Erwartungen an ein „freies“ System Xe-CO steht, d. h. ohne die metallische Ir-Oberfläche. Eine weitere Begrenzung auf Werte unter 100 ppm, die auch den in Abb. 6.6 gewählten Parameterbereich rechtfertigt, wird im folgenden Abschnitt erfolgen können.

Betrachten wir nun das Verhältnis der Bedeckungen  $n_2/n_1$  in Abb. 6.6 in dem Bereich der physikalisch sinnvollen Lösungen. Geht man dabei von der Situation aus, wie sie durch die Simulationen in Kap. 6.1 gezeichnet wurde, d. h. im Wesentlichen  $n_1 = 1$ , so schränkt das den Wert von  $\sigma(\text{Xe-CO})$  unabhängig von  $r_{\text{Xe-Xe}}$  auf einen sehr kleinen Bereich zwischen etwa 0–10 ppm ein. Durch unterschiedliche Xe-Xe-Abstände innerhalb des sinnvollen Bereichs lassen sich dabei für  $n_2$  praktisch alle möglichen Werte zwischen 0 und 1 ML erklären.

Diese Situation lässt also auf der einen Seite eine sehr flexible Erklärung verschiedener Bedeckungen  $n_2$  zu, schränkt aber auf der anderen Seite den Bereich der chemischen Abschirmung des Substrates sehr ein. Solange es dafür keine Begründung gibt, lässt sich daraus nur der Schluss ziehen, dass die Beschreibung der Bedeckungsdynamik in Kap. 6.1 aufgrund des sehr einfachen Modells nicht realistisch genug ist.

Kehren wir daher die Diskussion um und beschreiben die Bedeckungsdynamik aus der Sicht der chemischen Abschirmung. Aus Abb. 6.6 entnimmt man dann für den gesamten Bereich der chemischen Abschirmung  $\sigma(\text{Xe-CO})$ , dass beide Xenonlagen mehr oder weniger gefüllt sind, wobei sich die Bedeckungen der Xenonlagen sowohl mit größeren Werten von  $\sigma(\text{Xe-CO})$  als auch mit größeren Abständen  $r_{\text{Xe-Xe}}$  angleichen. Wie schon oben erwähnt führen sehr große Abstände wiederum zu einer Einschränkung des Abschirmungsbereiches,

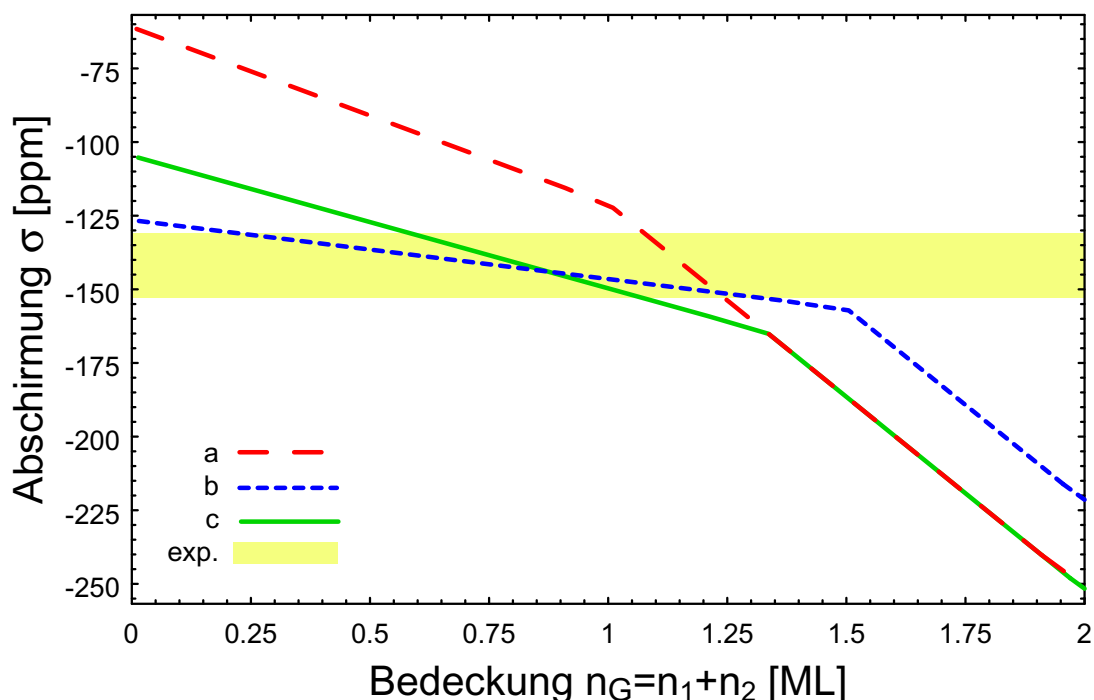


Abbildung 6.7: Vergleich der chemischen Abschirmung  $\sigma$  aus dem Modell als Funktion der Xe-Gesamtbelegung  $n_G = n_1 + n_2$  mit der gemessenen Temperatur- bzw. Bedeckungsabhängigkeit. Die Modellannahmen, aus denen sich die drei Kurven ergeben, sind im Text beschrieben.

weil teilweise  $n_2 > n_1$  wird.

Das würde anschaulich bedeuten, dass sich unter den Gegebenheiten des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption auf der Oberfläche Xenoninseln bilden, die in einem teilweise (je nach Parametern) erheblichen Umfang doppelagig wären, während daneben unbedeckte Bereiche existieren. Dieses Bild deckt sich mit der beobachteten Neigung von Xenon Inseln zu bilden (z. B. [69]) und ist daher durchaus nicht unrealistisch.

### 6.2.3.2 Die Temperaturabhängigkeit

Die im Experiment beobachtete Temperaturabhängigkeit (Kap. 5.1.3) lässt sich am besten durch eine Bedeckungsabhängigkeit erklären. Dafür sprechen auch die Ergebnisse in Kap. 6.1. Der Vergleich des Modells mit den Experimenten beschränkt sich auf die Kristallstellung  $\theta = 90^\circ$  und damit auf Gl. 6.11. Der Parameterraum ist im Vergleich zur Diskussion der Winkelabhängigkeit entsprechend wenig eingeschränkt.

In Abb. 6.7 ist für drei exemplarische Modellannahmen die Bedeckungsabhängigkeit der chemischen Abschirmung aus Gl. 6.11 dargestellt. Die breite Markierung kennzeichnet den Bereich, in dem die Messwerte liegen. Es ist zu beachten, dass die Bedeckung mit *fallender* Temperatur steigt und die chemische *Abschirmung* aufgetragen ist. Der in Abb. 5.4 gezeichneten Ausgleichsgeraden entspricht hier also eine fallende Kurve innerhalb des markierten Bereiches.

Für alle Kurven wurde ein Xe–Xe-Abstand von 4,7 Å angenommen.

**Kurve a** Für diese Kurve wurde die Bedeckung entsprechend den Ergebnissen aus Kap. 6.1 beschrieben, d. h. zunächst wird nur die erste Lage gefüllt bis sie bei  $n_G = 1$  voll ist, und dann wird die zweite Lage gefüllt. Der Lagenwechsel ist durch den Knick in der Kurve erkennbar. Für  $\sigma(\text{Xe-CO})$  wurden 10 ppm gewählt. Eine Änderung der Substratabschirmung bewirkt bei diesen Annahmen vor allem eine Verschiebung der Kurve in y-Richtung.

Der relevante Kurvenabschnitt, der den experimentellen Bereich schneidet, ist relativ kurz, zeigt also eine starke Bedeckungsabhängigkeit und liegt in dem Bereich, in dem die Bedeckung der zweiten Lage variiert. Das bedeutet für das Experiment, dass sich die Bedeckung der zweiten Lage innerhalb des gesamten Temperaturbereichs von 7 K nur von etwa 0,25 auf 0,08 ML reduziert hätte. Während also die erste Lage in Übereinstimmung mit Kap. 6.1 immer vollständig bedeckt sein müsste, stimmt das Verhalten der zweiten Lage überhaupt nicht mit den dort erhaltenen Resultaten überein.

Dieser Widerspruch lässt sich nicht auflösen. Wie man im rechten Teil von Abb. 6.7 sehen kann ist die Bedeckungsabhängigkeit bei  $n_1 = 1$  ML unabhängig von  $\sigma(\text{Xe-CO})$ , und für kleinere Xe–Xe-Abstände wird sie noch stärker. Die folgenden Kurven wurden daher mit Bedeckungsverläufen berechnet, die sich nicht an der simulierten Bedeckungsdynamik orientieren.

**Kurve b** Für diese Kurve wurde der Verlauf der Bedeckung mit  $n_1 = 3/4n_G$  und  $n_2 = 1/4n_G$  modelliert, für  $\sigma(\text{Xe-CO})$  wurden wieder 10 ppm angenommen. Der Punkt, an dem die erste Lage vollständig gefüllt ist, ist wieder an dem Knick zu erkennen. Die Wachstumsbedingungen entsprechen damit einem Inselwachstum, bei dem 1/3 der Inselfläche doppellagig bedeckt ist.

Diesmal verläuft der Kurvenabschnitt im experimentellen Bereich flacher und die Bedeckung der ersten Lage durchläuft fast den gesamten Bereich zwischen 0 und 1 ML.

**Kurve c** Der Bedeckungsverlauf entspricht bei dieser Kurve  $n_1 = 2/3n_G$  und  $n_2 = 1/3n_G$ , d. h. die Hälfte der Inselflächen wäre zweilagig. Die Abschirmung des Substrats wurde diesmal mit  $\sigma(\text{Xe-CO}) = 40$  ppm angenommen.

Der Kurvenverlauf ist sehr ähnlich zur Kurve b, allerdings ist der relevante Abschnitt wieder etwas kürzer und entsprechend steiler.

**Fazit** Die drei Kurvenverläufe haben gezeigt, dass auch bei diesem Vergleich die Simulation der Adsorptions-Desorptions-Dynamik in Kap. 6.1 leider keine sinnvolle Beschreibung der NMR-Experimente gestattet. Exemplarisch konnte gezeigt werden, dass es mit alternativen Bedeckungsverläufe plausiblere Beschreibungen (Abb. 6.7 b,c) gibt. Bedingt durch die vielen freien Parameter lassen sich aber in diesem Fall keine weiteren Aussagen treffen, mit einer Ausnahme: Für sehr große Werte von  $\sigma(\text{Xe-CO})$  kehrt sich die Bedeckungsabhängigkeit

um. Da dies definitiv im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht, können chemische Abschirmungen von  $\sigma(\text{Xe-CO}) > 100$  ppm ausgeschlossen werden.

### 6.2.3.3 Schlussfolgerungen

Sowohl bei dem Vergleich der theoretischen Modellierung der chemischen Abschirmung für das System Xe/CO/Ir(111) mit den winkelabhängigen Messungen als auch bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit gelangt man zu dem Schluss, dass die Xenonbedeckung auch für kleine Bedeckungen stets zweilagig ist. Dies spricht für ein Inselwachstum, dass für Xenon auch in anderen Situationen beobachtet wird. Deshalb wird die chemische Abschirmung durch die Xe-Xe-Wechselwirkung dominiert.

Das Ergebnis steht damit aber auch klar im Widerspruch zu der Simulation der Bedeckungsdynamik. Das ist auch nicht allzu verwunderlich, da das verwendete Modell bewusst sehr einfach gehalten war. Eine Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen, die sich auf dieses Gebiet spezialisiert haben, könnte hier eine wesentliche Verbesserung und damit eine weitergehende Interpretation der Daten ermöglichen.

Ein weiteres Ergebnis dieses Kapitels ist eine Aussage zu dem erwarteten Wert für die durch das Substrat verursachte chemische Abschirmung. Die Wahl sinnvoller Parameter erfordert ein  $\sigma(\text{Xe-CO})$  im Bereich zwischen 0 und 100 ppm, wobei ein Wert nahe 0 wahrscheinlicher ist. Aus der theoretischen Vorhersage aufgrund der Wechselwirkung mit dem CO hätte man hingegen einen Wert zwischen -30 und -10 ppm erwartet. Dies zeigt offensichtlich, dass der Einfluss des metallischen Kristalls nicht zu vernachlässigen ist. Ob dieser Einfluss allein auf der sicherlich vorhandenen Veränderung des CO-Moleküls, das an die metallische Oberfläche gebunden ist, beruht oder auch eine direkte Wechselwirkung zwischen Xenon und Iridium stattfindet, kann dabei noch nicht unterschieden werden.

Eine Diskussion der Ergebnisse für Xe auf CH<sub>3</sub>C/Ir(111) mit einem vergleichbaren Modell erscheint angesichts der Probleme in Bezug auf die Modellierung der Substrat-Abschirmung und die wenigen vorliegenden Messdaten für dieses System noch nicht sinnvoll möglich. Der beobachtete Unterschied in der chemischen Abschirmung dieser Oberfläche beweist aber, dass trotz der Dominanz des Xe-Xe-Wechselwirkung die gemessenen chemischen Abschirmungen oberflächenspezifisch sind. Gezielte quantenchemische Rechnungen für diese Abschirmung würden die Analyse beider Systeme sehr unterstützen.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Unter Verwendung von hoch polarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  wurden erstmals erfolgreich Experimente mit konventioneller Puls-NMR auf einem Ir-Einkristall durchgeführt.

Der Einfluss unterschiedlicher Präparationen des Substrats auf die chemische Verschiebung konnte nachgewiesen werden. Für  $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$  und  $\text{Xe}/\text{CH}_3\text{C}/\text{Ir}(111)$  liegen sie bei  $\sigma = 153$  ppm bzw.  $\sigma = 193$  ppm. Für  $\text{Xe}/\text{Ir}(111)$  wurde  $\sigma = 853$  ppm gefunden. Dieser Wert liegt weit außerhalb dessen, was man für physisorbiertes Xenon erwartet (vgl. Abb. 7.1).

Das System weist einen hohen Ordnungsgrad auf und macht es damit möglich, die Anisotropie der chemischen Verschiebung gezielt zu untersuchen. Für  $\text{Xe}/\text{CO}/\text{Ir}(111)$  erhält man

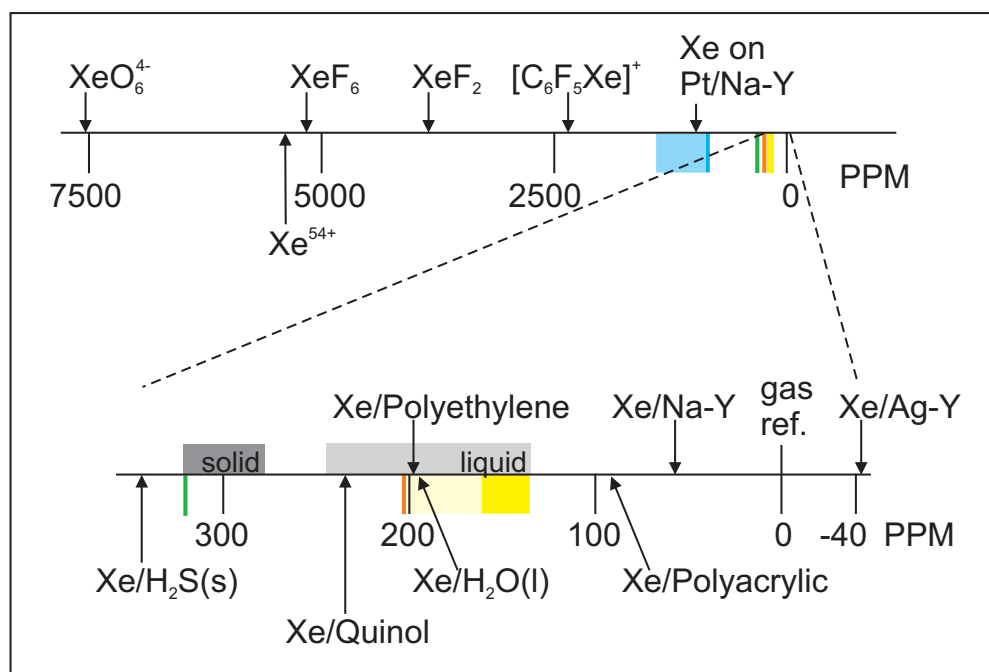


Abbildung 7.1: Überblick über chemische Verschiebungen von  $^{129}\text{Xe}$  in verschiedenen Umgebungen bzw. Verbindungen aus [70]. Der vergrößert gezeigte Bereich umfasst die physisorbierten Systeme. Die hier gefundenen Werte für die verschiedenen Oberflächen sind zum Vergleich eingezeichnet.

$\sigma_{\text{iso}} = 165 \pm 1$  ppm und  $\Delta\sigma = 43 \pm 3$  ppm. Für Xenon auf der metallischen Oberfläche sind die gemessenen Werte  $\sigma_{\text{iso}} = 1032 \pm 11$  ppm und  $\Delta\sigma = 437 \pm 50$  ppm überraschend groß. Außerdem konnte die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung bestimmt werden.

Zur Interpretation der Resultate wurden Modellrechnungen für die Bedeckungsdynamik des Systems Xe/CO/Ir(111) durchgeführt. Durch den Vergleich der Winkel- und Temperaturabhängigkeit mit Rechnungen für die chemische Abschirmung von  $^{129}\text{Xe}$  in molekularen Systemen im Rahmen eines Modells konnte gezeigt werden, dass die Xenonbedeckung auch bei hohen Temperaturen bzw. niedrigen Bedeckungen, zweilagig sein muss. Dieses Ergebnis widerspricht den Resultaten der o. g. Modellrechnungen und deutet auf das in der Literatur oft beobachtete Inselwachstum von Xenon hin. Für die Wechselwirkung mit dem Substrat konnte eine Vorhersage für die chemische Abschirmung erarbeitet werden. Diese kann durch weitere quantenchemische Rechnungen überprüft werden.

Die Anwendung der NMR zur Untersuchung der Adsorptions-Desorptions-Dynamik wird am Beispiel von Verweilzeitmessungen von Xe/CO/Ir(111) demonstriert. Weil das System sich dabei im Gleichgewicht befindet, ist die Untersuchung mit konventionellen Methoden nicht möglich. Das überraschende Verhalten der Verweilzeit kann durch ein einfaches Modell erklärt werden. Dazu ist die Annahme einer Hypothese notwendig, die bislang noch nicht bestätigt werden konnte.

Außerdem wurden Experimente an hoch polarisierten Xenonfilmen präsentiert. Die polarisationsinduzierte Resonanzverschiebung kann zur *in situ*-Bestimmung der erzielten Polarisation des Xenons genutzt werden, Polarisationen bis zu  $P_z = 0,8$  konnten nachgewiesen werden. Der Einfluss der Magnetisierung des Films selbst und des Substrats auf die Resonanzfrequenz konnten durch numerische Simulationen vollständig erklärt werden. Damit ist es möglich, winkelabhängige Messungen bzgl. dieser Einflüsse zu korrigieren.

**Ausblick** Essentiell für den weiteren Erfolg des Projektes wird der Ausbau der Apparatur zu einer vollwertigen Oberflächen-NMR-Apparatur sein. Dazu gehört das Standardrepertoire der Analytik um die untersuchten Oberflächen einwandfrei charakterisieren zu können. Dazu gehört aber auch ein leistungsfähiges NMR-Spektrometer, das die Nutzung der vielfältigen existierenden Puls-Techniken in größerem Umfang als bisher gestattet.

Damit wird es möglich sein, *state-of-the-art*-Oberflächenphysik mit den Möglichkeiten der NMR zu verbinden. Ein interessantes Gebiet, das bislang noch nicht untersucht werden konnte, könnte z. B. die Diffusion der Adsorbate auf der Oberfläche sein. Experimente mit NMR an Li auf Ru(001) bei sehr hohen Temperaturen haben hier erst kürzlich überraschende Resultate erbracht.

Nicht zuletzt wird auch die Verwendung von Oberflächen wie Ru(001), für die mehr experimentelle Vergleichsdaten vorliegen, zum besseren Verständnis beitragen. Die enge Zusammenarbeit mit der theoretischen Seite wird weiterhin unentbehrlich sein um die neuen Möglichkeiten, die sich durch die Nutzung der NMR auf Einkristalloberflächen ergeben, voll zu nutzen.

# Anhang A

## Eigenschaften von Xenon

### A.1 Allgemeine Angaben

| Eigenschaft (Referenz)                        | Wert  |
|---|---|
| Name (a)                                      | gr. $\xi\varepsilon\nu\omicron\varsigma$ (xenos) dt. „fremd“  |
| Schmelzpunkt (a)                              | $T_M=161,4$ K (1013 mbar)   |
| Siedepunkt (a)                                | $T_B=165,15$ K (1013 mbar)  |
| Tripelpunkt (b)                               | $T_T=161,396$ K, $p_T=0,81668$ bar, $\rho_T=1,110$ g/cm <sup>3</sup>  |
| Kritischer Punkt (b)                          | $T_K=289,740$ K, $p_K=58,400$ bar   |
| Spez. Dichte (b)                              | $\rho_l=2,945$ g/cm <sup>3</sup> (165 K)<br>$\rho_g=5,900$ g/l (1013 mbar, 0° C)  |
| Kristallstruktur (d)                          | fcc   |
| Gitterkonstante (c,d,e,f)<br>(s. a. Abb. A.1) | $a=6,35$ Å (161 K, e), $a=6,22$ Å (85 K, c,e),<br>$a=6,20$ Å (58 K, f), $a=6,13$ Å (0 K, c)   |
| Anzahl-Dichte<br>(siehe unten)                | $n=1,492 \cdot 10^{28}$ m <sup>-3</sup> (161 K), $n=1,587 \cdot 10^{28}$ m <sup>-3</sup> (85 K),<br>$n=1,603 \cdot 10^{28}$ m <sup>-3</sup> (58 K), $n=1,658 \cdot 10^{28}$ m <sup>-3</sup> (0 K) |
| Kernspin (a)                                  | $I=1/2$   |
| Gyromagn. Verhältnis (a)                      | $\gamma/2\pi=-11,8604$ MHz/T  |
| Kernmagn. Moment (a)                          | $\mu = -0,7779763\mu_N = -2,452533 \cdot 10^{-8}$ eV/T  |
| Magn. Suszeptibilität (g)                     | $\chi_{Xe} = -15 \cdot 10^{-6}$ (SI)  |

Tabelle A.1: Einige physikalische Eigenschaften von Xenon bzw. <sup>129</sup>Xe. Referenzen: a: CRC Handbook [37]; b: Gase-Handbuch [71]; c: Sears & Klug [72]; d: Kittel [20]; e: Yen & Norberg [46]; f: Ashcroft & Mermin [73]; g: CRC Handbook [74]. Die Anzahlldichte n wurde aus der Gitterkonstanten a berechnet mit  $n= 12/(a^3\pi)$ .



## A.2 Gitterabstand im Festkörper

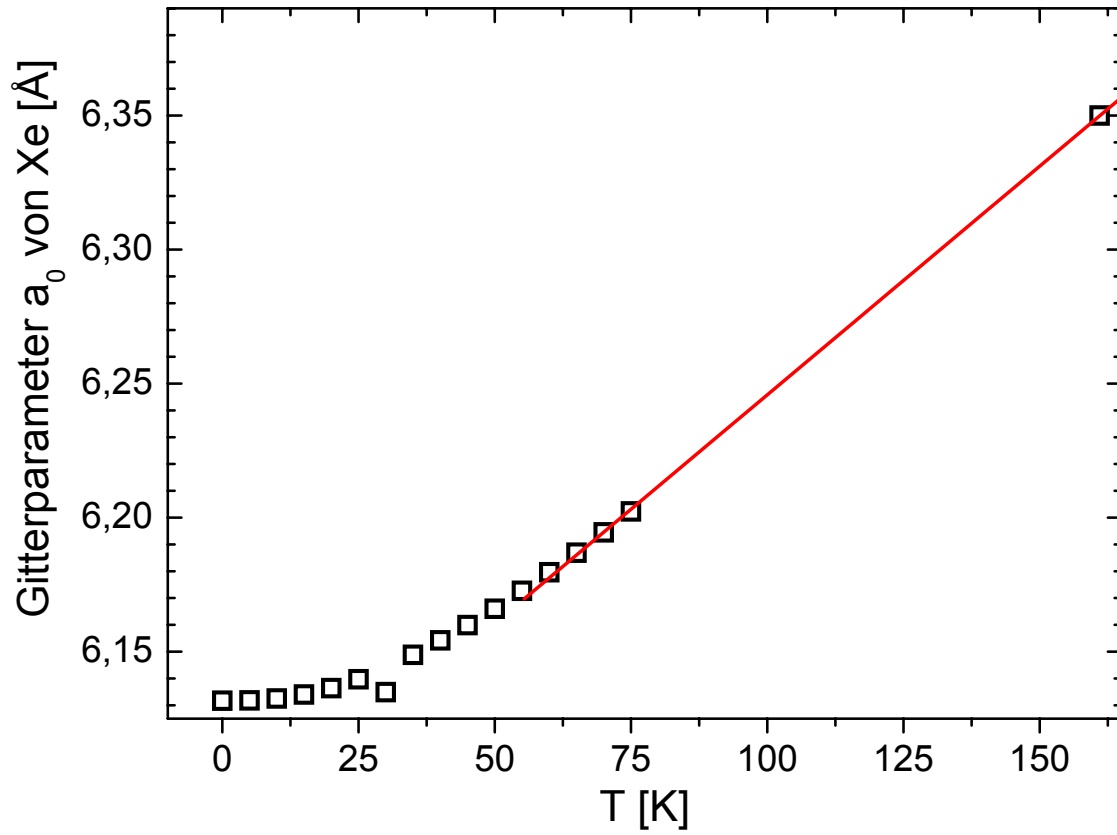


Abbildung A.1: Gitterabstand  $a$  von Xenon im Festkörper nach [72], darin ein Zitat einer weiteren Arbeit für  $T=20\text{--}120$  K. Der Datenpunkt bei 161 K ist [46] entnommen.

### A.3 Dampfdruck

Abb. A.2 zeigt den Verlauf des Dampfdruckes von Xenon zwischen 40 und 300 K. Die Vergrößerung zeigt den für die Experimente relevanten Temperaturbereich. Für die Verwendung von flüssigem Stickstoff bzw. Argon als Kühlmittel ergeben sich  $p_{Dampf}^{Xe}(77,4\text{ K}) = 3 \cdot 10^{-3}$  mbar bzw.  $p_{Dampf}^{Xe}(87,3\text{ K}) = 4 \cdot 10^{-2}$  mbar.

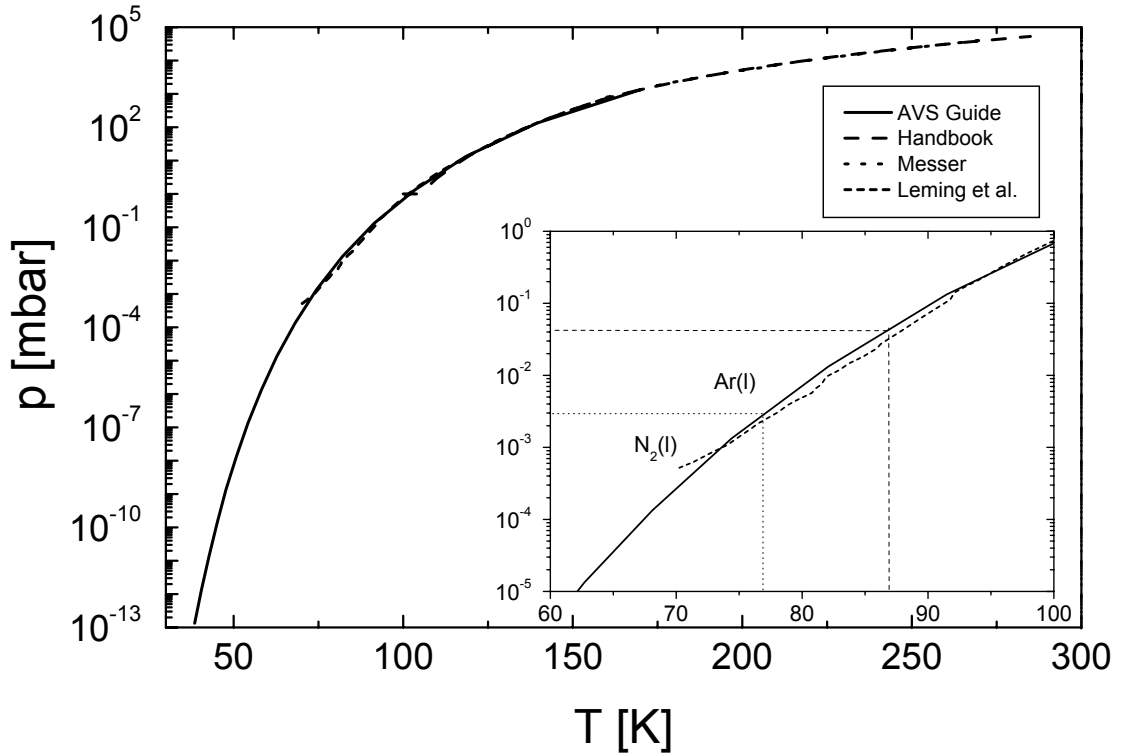


Abbildung A.2: Der Xenon-Dampfdruck für Temperaturen zwischen ca. 40 und 280 K nach [75, 37, 71, 76]

## A.4 Isotopen-Zusammensetzung

In Tab. A.2 sind die Zusammensetzung des verwendeten, bzgl. des Isotops 129 angereicherten Xenongases und die natürlichen Isotopenhäufigkeiten angegeben. Die Abb. A.3 zeigt Massenspektren des angereicherten und natürlichen Xenons.

| Isotop | ang. [%] | nat. [%] | rel. Anr. |
|--------|----------|----------|-----------|
| 124    | 0,13     | 0,096    | 1,35      |
| 126    | 0,26     | 0,090    | 2,89      |
| 128    | 27,5     | 1,92     | 14,32     |
| 129    | 71,1     | 26,4     | 2,69      |
| 130    | 0,51     | 4,1      | 0,13      |
| 131    | 0,21     | 21,2     | 0,01      |
| 132    | 0,19     | 26,9     | 0,01      |
| 134    | 0,06     | 10,4     | 0,01      |
| 136    | 0,03     | 8,9      | 0,00      |

Tabelle A.2: Die Isotopenhäufigkeiten im angereicherten [77] und natürlichen [78] Xenon, relative Anreicherung.

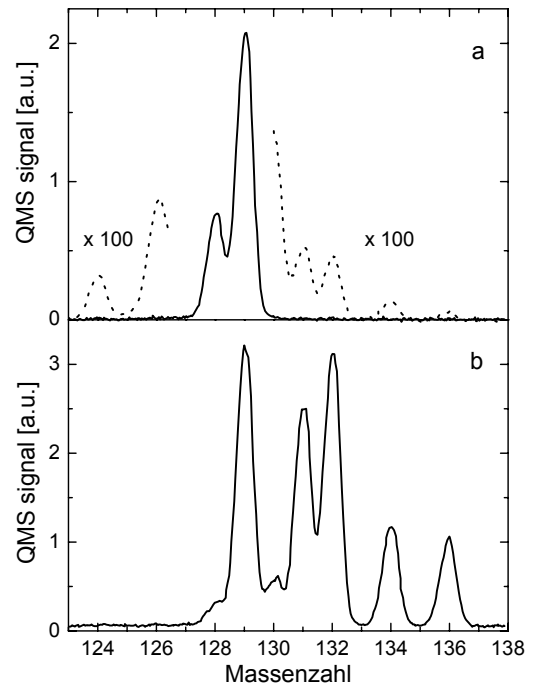


Abbildung A.3: Massenspektren von angereichertem (a) und natürlichem (b) Xenon.

# Anhang B

## Frequenz-Kalibrierung

Zur exakten Kalibrierung der Frequenzverschiebungen bei NMR-Experimenten wird die Resonanzfrequenz einer Referenzsubstanz, bei Xenon z. B. die des Gases, als Standard zu verwenden und die ppm-Skala darauf bezogen. In Abb. B.1 ist das NMR-Spektrum einer entsprechenden Messung in der UHV-Apparatur dargestellt.

Um die Gaslinie messen zu können wurde die Apparatur mit 1 mbar Stickstoff gefüllt. Dadurch bildet sich beim Einlassen des polarisierten Xenons für kurze Zeit im Bereich der Detektionsspule ein ausreichend großer Xenonpartialdruck. Auf dem Kristall, der auf 85 K gekühlt war, bildet sich dabei temporär ein Xenonfilm. Dadurch können gleichzeitig die Signale des Xenongases bei ca. 5 kHz und des Festkörpers bei rund 12 kHz gemessen werden.

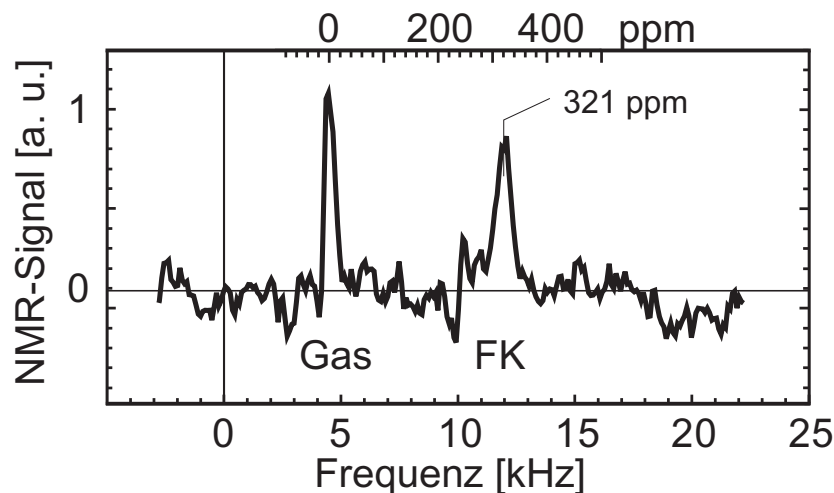


Abbildung B.1: Spektrum zur Frequenzkalibrierung, Kristalltemperatur 85 K. Links: Referenz-Linie von  $^{129}\text{Xe}$ -Gas (ca. 1 mbar). Rechts: Linie des kondensierten Xenons bei 321 ppm. Unter Berücksichtigung der Suszeptibilitätseffekte des Xenonfilms und des Ir-Kristalls (Kap. 4.2.3) ergibt sich die chemische Verschiebung des Xenon-Festkörpers zu  $\sigma_{\text{FK,Exp.}} = 331 \text{ ppm}$ .

# Anhang C

## Glossar

AES: Auger Elektronen Spektroskopie; Methode zur oberflächennahen Analyse der Materialzusammensetzung

FID: Freier Induktionszerfall (Free Induction Decay); Signalform in der Puls-NMR

FWHM: Volle Halbwertsbreite (Full Width Half Maximum); Maß für die Breite eines Signals

FFT: Schnelle Fouriertransformation (Fast Fourier Transformation)

FT-IRAS: FourierTransform-InfraRot-Absorptions-Spektroskopie

LAr: Flüssig-Argon

LEED: Niederenergetische Elektronenstreuung (Low Energy Electron Diffraction); Methode zur Strukturanalyse von Oberflächen

LN<sub>2</sub>: Flüssig-Stickstoff

ML: MonoLage; eine monoatomare Schicht, entspricht für Xenon  $5 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> bzw.  $3,9 \cdot 10^{14}$  Atomen auf dem verwendeten Kristall

QMS: Quadrupol Massen-Spektrometer; Gerät zur massenselektiven Gasanalyse

STM: Raster-Tunnel-Mikroskop (Scanning Tunneling Microscope)

TDS: Thermische DesorptionsSpektroskopie; u. a. zur Charakterisierung in der Oberflächenforschung oft verwendete Methode

# Literaturverzeichnis

- [1] HAEFS, H.: *Das ultimative Handbuch des nutzlosen Wissens*. dtv, München, 4. Auflage, 1999.
- [2] BLOCH, F., W. W. HANSEN und M. PACKARD: *Nuclear Induction*. Phys. Rev., 69:127, 1946.
- [3] PURCELL, E. M., H. C. TORREY und R. V. POUND: *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*. Phys. Rev., 69:37–38, 1946.
- [4] COWAN, B.: *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [5] BRAUN, S., H.-O. KALINOWSKI und S. BERGER: *100 and More Basic NMR Experiments*. VCH, Weinheim, 1996.
- [6] JÄNSCH, H. J.: *Single crystal surfaces probed by polarized nuclei*. Hyperfine Interact., 106:219–228, 1997.
- [7] ITO, T. und J. FRAISSARD:  $^{129}\text{Xe}$  NMR study of xenon adsorbed on Y zeolites. J. Chem. Phys., 76:5225–5229, 1982.
- [8] CHMELKA, B. F., D. RAFTERY, A. V. MCCORMICK, L. C. DE MENORVAL, R. D. LEVINE und A. PINES: *Measurement of Xenon Distribution Statistics in Na-A Zeolite Cavities*. Phys. Rev. Lett., 66:580–583, 1991.
- [9] BIFONE, A., T. PIETRASS, J. KRITZENBERGER, A. PINES und B. F. CHMELKA: *Surface Study of Supported Metal Particles by  $^{129}\text{Xe}$  NMR*. Phys. Rev. Lett., 74:3277–3280, 1995.
- [10] ROOM, T., S. APPELT, R. SEYDOUX, E. L. HAHN und A. PINES: *Enhancement of surface NMR by laser-polarized noble gases*. Phys. Rev. B, 55:11604–11610, 1997.
- [11] STAHL, D., W. MANNSTADT, P. GERHARD, M. KOCH und H. J. JÄNSCH:  *$T_1$ -relaxation of  $^{129}\text{Xe}$  on metal single crystal surfaces – multilayer experiments on iridium and monolayer considerations*. J. Magn. Reson., 159:1–12, 2002.
- [12] STAHL, D.: *Kernspinresonanzspektroskopie an  $^{129}\text{Xe}$  und  $^{23}\text{Na}$  zur Vorbereitung von Oberflächenexperimenten*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.

- [13] RUTH, URS: *Präparation höchstpolarisierten Xenongases für neue Anwendungen der NMR-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [14] KOCH, M.: *Bau und Inbetriebnahme einer Heliumkühlung: TDS-Messungen bei tiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2000.
- [15] SCHMIDT, J.: *NMR an laserpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  – Untersuchungen zu einer neuen Analyse-methode für Einkristalloberflächen*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.
- [16] HOF, T.: *NMR und Photoelektronenspektroskopie an adsorbiertem Xenon*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [17] STAHL, D.: *NMR an hyperpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  auf Einkristalloberflächen*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2000.
- [18] RABI, I. I., S. MILLMAN, P. KUSCH und J. R. ZACHARIAS: *The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Resonance*. Phys. Rev., 55:526–535, 1939.
- [19] SCHATZ, G. und A. WEIDINGER: *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1985.
- [20] KITTEL, CHARLES: *Introduction to solid state physics*. John Wiley and sons, New York, 1996.
- [21] SLICHTER, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, 1996.
- [22] ABRAGAM, A.: *Principles of Nuclear Magnetism*. University Press, Oxford, 1978.
- [23] ZIMMERMAN, J. R. und M. R. FOSTER: *Standardization of N.M.R. high resolution spectra*. J. Phys. Chem., 61:282, 1957.
- [24] MOZURKEWICH, G., H. I. RINGERMACHER und D. I. BOLEF: *Effect of demagnetization on magnetic resonance line shapes in bulk samples: Application to tungsten*. Phys. Rev. B, 20(1):33–38, 1979.
- [25] JELITTO, R. J.: *Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. Aula-Verlag, Wiesbaden, second Auflage, 1985.
- [26] NOLTING, W.: *Elektrodynamik*, Band 3 der Reihe *Grundkurs Theoretische Physik*. Springer, Berlin/Heidelberg, 6. Auflage, 2001.
- [27] OSBORN, J. A.: *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*. Phys. Rev., 67:351–357, 1945.
- [28] RAMSEY, N. F.: *Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules*. Phys. Rev., 78:699–703, 1950.

- [29] CANDELA, D., M. E. HAYDEN und P. J. NACHER: *Steady-State Production of High Nuclear Polarization in  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  Mixtures*. Phys. Rev. Lett., 73:2587–2590, 1994.
- [30] TASTEVIN, G.: *Helium-trois polarise: ondes de spin et liquéfaction du gaz*. Doktorarbeit, Université de Paris, Paris, 1987.
- [31] ZANGWILL, A.: *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [32] GERHARD, P.: *Bau und Inbetriebnahme einer UHV-Apparatur für NMR-Messungen auf Einkristalloberflächen*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1999.
- [33] HOLLEMAN, ARNOLD F. und NILS WIBERG: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, 101. Auflage, 1995.
- [34] CHAN, C.-M., S. L. CUNNINGHAM, M. A. VAN HOVE, W. H. WEINBERG und S. P. WITHROW: *An analysis of the structure of the iridium (111) surface by low-energy electron diffraction*. Surf. Sci., 66:394–404, 1977.
- [35] WANG, S. C. und G. EHRLICH: *Self-adsorption sites on a closed-packed surface: Ir on Ir(111)*. Phys. Rev. Lett., 62(19):2297–2300, 1989.
- [36] HOVE, M. VAN, W. H. WEINBERG und C.-M. CHAN: *Low Energy Electron Diffraction*, Kapitel 12. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [37] LIDE, D. R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 77 Auflage, 1996.
- [38] STAHL, D. und H. J. JÄNSCH: *An apparatus for NMR of laser-polarized  $^{129}\text{Xe}$  on single crystal surfaces*. Hyperfine Interact., 127:469–474, 2000.
- [39] RUTH, U., T. HOF, J. SCHMIDT, D. FICK und H. J. JÄNSCH: *Production of nitrogen-free, hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  gas*. Appl. Phys. B, 68:93–97, 1999.
- [40] BRANSDEN, B. H. und C. J. JOACHAIN: *Physics of atoms and molecules*. Longman Scientif. & Techn., Harlow, 7 Auflage, 1994.
- [41] HAPPER, W., E. MIRON, S. SCHAEFER, D. SCHREIBER, W. A. VAN WIJNGAARDEN und X. ZENG: *Polarization of the nuclear spins of noble-gas atoms by spin-exchange with optically pumped alkali-metal atoms*. Phys. Rev. A, 29:3092–3110, 1984.
- [42] HAPPER, W.: *Spin exchange, past, present and future*. Ann. Phys. Fr., 10:645–657, 1985.
- [43] WALKER, T. G. und W. HAPPER: *Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei*. Rev. Mod. Phys., 69:629–642, 1997.



- [44] GEROTHANASSIS, I.P.: *Methods of avoiding the effect of acoustic ringing in pulsed fourier transform Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*. Prog. Nucl. Mag. Res. Sp., 19:267–329, 1987.
- [45] VERHULST, A. S., O. LIIVAK, M. H. SHERWOOD und I. L. CHUANG: *A Rapid and Precise Probe for Measurement of Liquid Xenon Polarization*. J. Magn. Reson., 155:145–149, 2002.
- [46] YEN, W. M. und R. E. NORBERG: *Nuclear Magnetic Resonance of  $^{129}\text{Xe}$  in Solid and Liquid Xenon*. Phys. Rev., 131:269–275, 1963.
- [47] VAN VLECK, J. H.: *The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals*. Phys. Rev., 74:1168–1183, 1948.
- [48] RAFTERY, D., H. LONG, L. REVEN, P. TANG und A. PINES: *NMR of optically pumped xenon thin films*. Chem. Phys. Lett., 191:385–390, 1992.
- [49] JÄNSCH, H. J.: *private Mitteilung*.
- [50] CATES, G. D., D. R. BENTON, M. GATZKE, W. HAPPER, K. C. HASSON und N. R. NEWBURY: *Laser Production of Large Nuclear-Spin Polarization in Frozen Xenon*. Phys. Rev. Lett., 65:2591–2594, 1990.
- [51] RHIM, W.-K., A. PINES und J. S. WAUGH: *Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems*. Phys. Rev. B, 3:684–696, 1971.
- [52] SCHLICHTING, H.: *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorption-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*. Doktorarbeit, Technische Universität, München, 1990.
- [53] MANNSTADT, W.: *private Mitteilung*.
- [54] COMRIE, C. M. und W. H. WEITERING: *The chemisorption of carbon monoxide on the iridium (111) surface*. J. Chem. Phys., 64:250–259, 1976.
- [55] HAGEN, D. I., B. E. NIEUWENHUYS, G. ROVIDA und G. A. SOMORJAI: *Low-energy electron diffraction, auger electron spectroscopy, and thermal desorption studies of chemisorbed CO and O<sub>2</sub> on the (111) and stepped [6(111) × (100)] iridium surfaces*. Surf. Sci., 57:632–650, 1976.
- [56] PLUMMER, E. W. und W. EBERHARDT: *Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces*. Adv. Chem. Phys., 49:533, 1982.
- [57] LAUTERBACH, J., R. W. BOYLE, M. SCHICK, W. J. MITCHELL, B. MENG und W. H. WEINBERG: *The adsorption of CO on Ir(111) investigated with FT-IRAS*. Surf. Sci., 350:32–44, 1996.

- [58] ZAERA, F.: *An organometallic guide to the chemistry of hydrocarbon moieties on transition metal surfaces*. Chem. Rev., 95:2651–2693, 1995.
- [59] MARINOVA, T. S. und K. L. KOSTOV: *Adsorption of acetylene and ethylene on a clean Ir(111) surface*. Surf. Sci., 181:573–585, 1987.
- [60] MARINOVA, T. S. und D. V. CHAKAROV: *Adsorption of ethylene on Ir(111)*. Surf. Sci., 192:275–282, 1987.
- [61] ZAERA, F. und C. R. FRENCH: *Mechanistic Changes in the Conversion of Ethylene to Ethylidyne on Transition Metals Induced by Changes in Surface Coverages*. J. Am. Chem. Soc., 121:2236–2243, 1999.
- [62] NIEUWENHUY, B. E., D. I. HAGEN, G. ROVIDA und G. A. SOMORJAI: *LEED, AES and thermal desorption studies of chemisorbed hydrogen and hydrocarbons ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_{12}$ ) on the (111) and stepped  $[6(111) \times (100)]$  iridium crystal surfaces; comparison with platinum*. Surf. Sci., 59:155–176, 1976.
- [63] WANDELT, K. und J. E. HULSE: *Xenon adsorption on palladium. I. The homogeneous (110), (100) and (111) surfaces*. J. Chem. Phys., 80:1340–1352, 1984.
- [64] NARLOCH, B. und D. MENZEL: *The geometry of xenon and krypton on Ru(001): a LEED IV investigation*. Surf. Sci., 412/413:562–579, 1998.
- [65] JÄNSCH, H. J., P. GERHARD und M. KOCH:  $^{129}\text{Xe}$ -NMR on Ir(111) — *First NMR study of Xe on a Metal Single Crystal Surface*. 2003. in Vorbereitung.
- [66] SCHLICHTING, H., D. MENZEL, T. BRUNNER und W. BREINIG: *Sticking of rare gas atoms on the clean Ru(001) surface*. J. Chem. Phys., 97:4453–4467, 1992.
- [67] DIOS, A. C. DE und C. J. JAMESON: *The  $^{129}\text{Xe}$  nuclear shielding surfaces for Xe interacting with linear molecules  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CO}$* . J. Chem. Phys., 107:4253–4269, 1997.
- [68] JAMESON, C. J., D. N. SEARS und A. C. DE DIOS: *The  $^{129}\text{Xe}$  nuclear shielding tensor surfaces for Xe interacting with rare gas atoms*. J. Chem. Phys., 118:2575–2580, 2003.
- [69] BRUNET, F., R. SCHAUB, S. FÉDRIGO, R. MONOT, J. BUTTET und W. HARBICH: *Rare gases physisorbed on Pt(111): a low-temperature STM investigation*. Surf. Sci., 512:201–220, 2002.
- [70] PIETRASS, T. und H. C. GAEDE: *Optically Polarized  $^{129}\text{Xe}$  in NMR Spectroscopy*. Adv. Mater., 7:826–838, 1995.
- [71] MESSER-GRIESHEIM: *Gasehandbuch*. Abteilung Sondergase, Düsseldorf, 1989.

- [72] SEARS, D. R. und H. P. KLUG: *Density and Expansivity of Solid Xenon*. J. Chem. Phys., 37:3002–3006, 1962.
- [73] ASHCROFT, N. W. und N. D. MERMIN: *Solid State Physics*. CBS Publishing, Asia, 1987.
- [74] WEAST, R. C. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, Ohio, 57 Auflage, 1976.
- [75] LEMING, C. W. und G. L. POLLACK: *Sublimation Pressures of Solid Ar, Kr, and Xe*. Phys. Rev. B, 2:3323–3330, 1970.
- [76] AMERICAN VACUUM SOCIETY: *AVS Reference Guide: Vapor Pressure Data*. <http://www.aip.org/avsguide/refguide/vapor.html>, 2001.
- [77] URENCO NEDERLAND B.V.: *Zertifikat für Xenon Nr XE129P001*. Lieferunterlagen, 10 1996.
- [78] LEDERER, C. M. und V. S. SHIRLEY: *Table of Isotopes*. J. Wiley, New York, 1978.

## Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst dem Betreuer meiner Arbeit, Prof. Heinz Jänsch. Er hat mich durch die Höhen und Tiefen meiner Arbeit geführt, stand mir für alle Fragen jederzeit zur Verfügung und von ihm konnte ich lernen, was es wirklich heißt über den Tellerrand zu sehen. Besonderen Respekt verdient seine Beharrlichkeit, mit der er ein Jahrzehnt lang sein Ziel verfolgt hat.

Prof. Fick, Leiter der Arbeitsgruppe, sorgte nicht nur lange Zeit für meine Bezahlung sondern hatte auch immer den nötigen Abstand, um mit sanftem Druck das Augenmerk aller auf die wirklich wichtigen Dinge zu lenken, wofür ich ihm besonders dankbar bin.

Meine Vorgänger und Kollegen im Xenon-Projekt haben in langen, harten Jahren den Boden für die ersten erfolgreichen Experimente gelegt. Ich durfte nicht nur dabei sein, sondern bin auch noch in der glücklichen Lage die ersten Ergebnisse in meiner Dissertation veröffentlichen zu können. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dirk Stahl, der es fast selbst geschafft hätte, und Matthias Koch, der mit mir viele Tage im Labor verbracht hat.

Für die gute Atmosphäre, Hilfe bei Problemen aller Art und die unterhaltsamen Diskussionen am Kaffeetisch gilt mein Dank allen Kollegen auch aus der Arbeitsgruppe von Prof. Höfer, besonders aber Henning Löser.

Die feinmechanische Werkstatt und das Elektroniklabor sind schon seit vielen Jahren am Erfolg des Projektes beteiligt. Durch das Engagement von Günther Brössel und Matthias Born sind unsere teilweise ausgefallenen Wünsche immer wieder in kurzer Zeit in Erfüllung gegangen. Daneben darf auch Herr Meier nicht unerwähnt bleiben. Bis zu seinem verdienten Ruhestand bildete er durch seine stete Einsatzbereitschaft eine weitere Säule für das Gelingen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Ruth Gschwind und Peter Klar für die spontanen und hilfreichen Gespräche auf für mich zunächst unbekanntem Terrain. Vielen Dank auch an Cynthia Jameson für ihre E-mails und Rechnungen zu unseren Experimenten.

Schließlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt haben und durch ihr Interesse an meiner Arbeit dafür gesorgt haben, dass ich nicht den Mut verliere.

Mein letztes Dankeschön bleibt meiner Frau Anja vorbehalten, sie weiß schon wofür ...

Vielen Dank!

# Wissenschaftlicher Werdegang

Peter B. Gerhard

- |                      |   |
|----------------------|---|
| WS 1993/94 – SS 1995 | Studium der Physik (Diplom) an der Philipps-Universität Marburg   |
| November 1995        | Vordiplom   |
| WS 1995/96 – SS 1999 | Fortsetzung des Studiums der Physik (Diplom) an der Philipps-Universität Marburg  |
| seit WS 1997         | Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik am FB Physik der Philipps-Universität Marburg<br>Thema: „Bau und Inbetriebnahme einer UHV-Apparatur für NMR-Messungen auf Einkristalloberflächen“ |
| Juli 1999            | Diplom  |
| seit August 1999     | Promotion und Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft bzw. wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik am FB Physik der Philipps-Universität Marburg                    |